

ZOICA CENUȘE

**INTRODUCERE
ÎN
TERMODINAMICA CHIMICĂ**

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
– 1996 –



BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota III 466 III

Inventar 805909

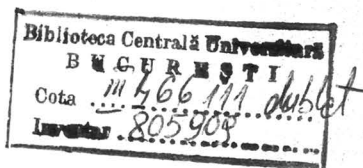
ZOICA CENUȘE

INTRODUCERE ÎN TERMODINAMICA CHIMICĂ

**Curs pentru studenții secției CHIMIE FIZICĂ,
anul III**

**EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
- 1996 -**

Referenți științifici: Prof. dr. doc. RODICA VÎLCU
Prof. dr. CRISTINA MANDRAVEL



Toate drepturile de autor sunt rezervate Editurii Universității București.
Orice reproducere sau traducere, fie și parțială, precum și
contrafacările de orice tip, intră sub incidența legii penale.

ISBN-973-575-062-7

<https://biblioteca-digitala.ro> / <https://unibuc.ro>

Introducere	1
Listă notații	3
Litere grecești	5
Notații în exponent și notații în indici	6
1. <u>Domeniul termodinamicii : sistem termodinamic, starea sistemului, proces termodinamic, parametrii de stare intensivi, extensivi și corelații între ei.</u>	8
2. <u>Principiul 0 și I al termodinamicii.</u>	19
2.1. Principiul zero	19
2.2. Principiul I : lucru mecanic, căldură.	20
2.3. Energie internă și entalpia în procese fizice și chimice.	29
2.3.1. Semnificația derivatelor parțiale ale energiei interne, entalpiei și corelații între ele.	34
2.3.2. Enunțuri particulare ale principiului I în condiții de V , T sau P constante și $Q = 0$. Ecuația adiabatei și politropei.	39
2.4. Aplicații ale principiului I.	44
2.4.1. Capacitățile calorice ale gazelor, lichidelor și solidelor.	
2.4.2. Efectul Joule-Thomson.	54
2.4.3. Mărimi molare parțiale.	62
2.4.3.1. Metode algebrice de determinare a mărimilor molare parțiale	66
2.4.3.2. Metoda mărimilor molare aparente	67
2.4.3.3. Metode grafice de determinare a mărimilor molare parțiale.	70
2.4.4. Termodinamica soluțiilor. Efecte termice la diluare, dizolvare, amestecare.	74
2.4.5. Termochimia. Legi și aplicații.	85
3. <u>Principiul II al termodinamicii.</u>	100
3.1. Procese reversibile și ireversibile	
3.2. Enunțurile principiului II : Clausius, Thomson (Kelvin), Caratheodory.	103
3.3. Enunțul Carnot și inegalitatea Clausius	110

3.4. Natura statistică a principiului II al termodinamicii.	123
3.5. Metode de calcul a entropiei.	131
3.5.1. Calcularea entropiei gazului perfect și a entropiei de amestecare a gazelor perfecte.	131
3.5.2. Calcularea valorii absolute a entropiei pe baza postulatului lui Planck.	145
3.5.3. Calcularea statistică a entropiei.	150
3.5.3.1. Calcularea numărului de molecule care corespund unui anumit nivel energetic.	150
3.5.3.2. Calcularea statistică a entropiei	159
3.5.3.3. Calcularea funcțiilor de partiție	161
A. Funcția de partiție de translație	162
B. Funcția de partiție de rotație	166
C. Funcția de partiție de vibrație	169
D. Funcția de partiție nucleară	172
E. Funcția de partiție electronică.	174
3.5.3.4. Entropia gazului ideal.	175
3.6. Entropia și ireversibilitatea reacțiilor chimice. Afinitate chimică.	178
3.7. Potențiale termodinamice.	182
3.7.1. Ecuații Gibbs-Helmholtz și Maxwell	195
3.8. Potențial chimic	202
3.9. Echilibrul în reacții chimice.	208
3.9.1. Legea acțiunii maselor.	208
3.9.2. Variația constantei de echilibru cu parametrii de stare. Principiul Le Châtelier. Corelații între diversele formulări ale constantelor de echilibru.	212
3.9.3. Calcularea constantelor de echilibru și a concentrațiilor de echilibru în sisteme de gaze ideale.	216
A. Reacții în fază gazoasă fără schimbarea numărului de moli.	216
B. Reacții în fază gazoasă cu schimbarea numărului de moli	221
3.9.4. Calculul statistic al constantei de echilibru.	226

A. Metoda funcțiilor de energie liberă	227
B. Metoda funcțiilor de partiție.	230
3.9.5. Calcularea constantelor de echilibru în sisteme eterogene.	232
3.10. Termodinamica gazului real.	237
3.10.1. Ecuațiile de stare ale gazului real.	237
3.10.2. Funcțiile termodinamice ale gazului real.	245
3.10.3. Variația fugacității și a coeficientului de fugacitate cu parametrii de stare. Metode de determinare a fugacității și coeficientului de fugacitate.	249
A. Metode grafice	251
B. Metode bazate pe factorul de compresibilitate.	252
C. Metode analitice care folosesc ecuații de stare.	253
3.10.4. Constanta de echilibru a reacțiilor care au loc în sisteme de gaz reale.	254
3.11. Termodinamica soluțiilor de neelectroliti.	256
3.11.1. Soluții perfecte și ideal diluate	257
3.11.2. Soluții reale.	268
3.11.3. Metode de calculare a activității și coeficientului de activitate.	277
3.11.3.1. Determinarea activității din măsurători de presiuni de vapori.	277
3.11.3.2. Determinarea coeficientului de activitate din măsurători de presiune osmotică.	280
3.11.3.3. Calcularea activității prin integrarea ecuației Gibbs-Duhem.	285
3.11.3.4. Calcularea coeficientului de activitate din entalpia liberă de exces reprezentată prin funcții empirice de compoziție.	288
A. Modelul soluțiilor dezordonate	288
B. Modelul concentrației locale	294
C. Modelul contribuției de grup.	300

3.12. Legea fazelor și aplicații.	301
3.12.1. Definirea fazei, metode pentru stabilirea numărului de faze. Condiții generale de stabilitate a fazei.	302
3.12.2. Definirea numărului de componente.	305
3.12.3. Legea fazelor, variantă.	307
3.12.4. Echilibrul de fază în sistem monocomponent	313
3.12.4.1. Ecuația Clapeyron	313
3.12.4.2. Ecuația Clausius-Clapeyron	319
3.12.4.3. Ecuația Gibbs-Poynting	323
3.12.5. Echilibrul de fază în sistem bicomponent.	325
3.12.5.1. Echilibrul izoterm lichid-vapori în sisteme lichide complet miscibile.	327
3.12.5.2. Echilibrul izobar lichid-vapori în sisteme lichide miscibile. Efect ebullioscopic. Determinarea masei molare a substanței dizolvate și a coeficientului de activitate al solventului.	332
3.12.5.3. Soluții azeotrope. Teoremele lui Gibbs-Konovalov. Ecuația Clausius-Clapeyron generalizată.	337
3.12.5.4. Echilibrul în sisteme cu faza lichidă constituită din substanțe parțial miscibile.	347
3.12.5.5. Echilibrul în sisteme cu faza lichidă constituită din două lichide nemiscibile. Legea de distribuție Nernst.	351
3.12.5.6. Echilibrul de fază lichid-solid.	360
3.12.5.6.1. Efect crioscopic. Determinarea masei moleculare a solutului și a coeficientului de activitate al solventului prin măsurători crioscopice.	360
3.12.5.6.2. Echilibre solid-lichid în sisteme cu eutectic.	369

4. <u>Principiul III al termodinamicii.</u>	372
4.1. Teorema lui Nernst.	372
4.2. Principiul lui Planck.	375
5. <u>Principiul IV al termodinamicii.</u>	381
<u>Speculație asupra temperaturii limită superioară.</u>	
6. Bibliografie	383
7. ANEXE	387

I N T R O D U C E R E

Acest curs este scris pentru studenții care audiază, pentru prima dată un curs de termodinamică chimică.

Deși toți studenții care studiază chimia audiază un astfel de curs fundamental de termodinamică, numai câțiva dintre ei devin foarte familiari cu argumentele și teoriile termodinamicii și o utilizează cu aceeași ușurință cu care folosesc metodele cinetice, structurale sau electrochimice.

Foarte mulți dintre studenți consideră că în afara câtorva formule standard, termodinamica este un subiect atât de complex încât este mai bine să fie lăsat specialiștilor. Si pe bună dreptate, pentru că deseori aparatul matematic folosit întuneacă adevărul simplu termodinamic. Sau, spre exemplu, studenții învață cuvântul bizar "entropie" (care în greacă înseamnă "a schimba în ", dar puțini înțeleg conceptul care se află în spatele noțiunii.

Cursul prezentat în această carte permite studenților accesul la conceptele fundamentale ale termodinamicii fenomenologice și statistice și îi înarmează cu instrumentele necesare aplicării la procese chimice și sisteme termodinamice.

Tratarea urmează calea logică a prezentării celor 4 principii ale termodinamicii. Ea îmbină metoda termodinamicii fenomenologice cu metoda statistică, creând accesul la scara mărimilor microscopice.

Numărul mare de aplicații și exemple face legătura între aceste principii și fenomenele și procesele care au loc în natură, în viața de zi cu zi.

Deși termodinamica nu s-a schimbat fundamental în ultimii ani, în schimb s-au schimbat convențiile și s-a schimbat câmpul de aplicații către domeniul biologic, geologic, extraterestrial.

Sper ca acest manual de termodinamică să dea încrederea studentului de a analiza un proces termodinamic în toată complexitatea lui și nu posibilitatea de a manipula niște ecuații.

LISTA DE NOTATII

- a - activitate
- A - afinitate, parametrii în ecuațiile de corelare ale coeficienților de activitate
- B - inducție magnetică
- c - molaritate, capacitate calorică specifică, viteză luminii
- C - număr de componenți în legea fazelor, capacitate calorică
- d - diferențială, distanța între particole
- e - sarcină electrică
- E - intensitatea câmpului electric, energie internă
- $\mathcal{E}$ - forță electromotoare
- f - fugacitate
- F - forță generalizată, variantă, energie liberă Helmholtz
- $\mathcal{F}$ - constanta Faraday
- g - stare gazoasă, accelerația gravitației, grad de degenerare, coeficient osmotic
- G - entalpie liberă Gibbs
- h - înălțime, constanta Planck
- H - entalpie, intensitatea câmpului magnetic, constanta Henry
- i - notație curentă pentru component
- I - moment de inerție, constanta de integrare
- j - echivalentul mecanic al caloriei, număr cuantic electronic.
- $\mathcal{K}$ - constanta Boltzman, coeficient de distribuție Nernst
- k - kilo
- K - constanta de echilibru, grade Kelvin, constanta ebullioscopică constanta crioscopică
- l - lungime
- ℓ - stare lichidă
- L - mărimi molare parțiale relative
- m - Masă, molalitate, masa electronului, moment magnetic pe unitatea de volum.
- M - masă moleculară, moment magnetic total
- n - număr de moli, număr de componenți
- N - număr de molecule, număr de atomi gram
- N - numărul lui Avogadro
- P - presiunea, număr de faze, polarizație totală

- P_1 - presiune parțială a componentului i
- Q - căldură
- r - distanță, rază
- R - constanta universală a gazelor
- s - stare solidă
- S - entropia
- t - timp, temperatură în grade Celsius
- T - temperatura termodinamică în grade Kelvin
- T_1 - temperatura de inversie în efectul Joule-Thomson
- v - viteză, volum specific ; număr cuantic de vibrație
- V - volum
- W - lucru mecanic
- x - fracție molară
- y - fracția molară a fazei gazoase
- Y - mărime extensivă
- $\tilde{Y}$ - mărime molară ; $\tilde{Y} = \frac{Y}{\sum n_i}$
- $\bar{Y}_1$ - mărime molară parțială
- Z - sarcina electrică a unui ion, fracția molară a fazei solide, funcție de partiție
- z - factor de compresibilitate

litere grecești

- α - coeficient de expansiune volumetrică, deviația comportării unui gaz real dela comportarea gazului ideal
 β - coeficient de compresibilitate izotermă, grad de transformare
 γ - coeficient de activitate, coeficient de fugacitate, raportul $= C_p/C_v$
 δ - cantitate infimitezimală
 Δ - variația integrală, stoikiometrică
 ε - permitivitatea dielectrică
 ε_0 - permitivitatea vidului
 $\varepsilon/\varepsilon_0 = D_5$ - constanta dielectrică
 ψ - potențial electric
 η - randamentul unei mașini termice
 λ - grad de avansare al reacției, parametrii energetici Wilson
 λ_{ij} - parametrii în ecuația Wilson
 μ - potențial chimic
 μ_{JT} - coeficient Joule-Thomson
 ω - factor acentric
 χ - conductivitate, compresibilitate izotermă
 θ - temperatura caracteristică
 γ - coeficient stoikiometric, frecvență
 π - presiune osmotică, produs
 ρ - densitate, rezistivitate
 Σ - sumă
 ϕ - potențial electric
 ϕ - mărimi molare aparente
 ϕ - potențial gravitațional, potențial centrifugal, potențial electrostatic, potențial izobar redus Planck
 χ - susceptibilitate electrică (sau cu indice M, magnetică)

Notatii în exponent

- E - exces
- - stare standard
- o - component pur
- - proprietate molară parțială
- - stare de referință
- ∞ - diluție infinită
- s, v, sub - solidificare, vaporizare, sublimare

Notatii în indici

- am - amestecare
- f - fierbere
- c - critic
- cr - crioscopie
- r - proprietate redusă ca în $T_r = T/T_0$
- sat - saturare
- t - topire
- 1,2,3 - component 1, 2, 3

"With thermodynamics, one can calculate almost everything crudely; with Kinetic theory, one can calculate fewer things, but more accurately; and with statistical mechanics, one can calculate almost nothing exactly".
 "Knowledge is one. Its division into subjects is a concession to human weakness".

Eugene Wigner (Wood, 1990)

Domeniul și scopul termodinamicii este bine cuprins în rândurile de mai sus, cu excepția faptului că pentru o mulțime de fenomene fizico-chimice, termodinamica permite obținerea unor mărimi termodinamice foarte exacte obținute prin calcule foarte precise.

De foarte multe ori studenții au apreciat că termodinamica este abstractă și inaccesibilă. Nu trebuie demonstrat nicicum că ingineria chimică se bazează pe calcule termodinamice aplicate sistemelor practice sau că legea fazelor este indispensabilă metalurgistilor, geologilor, cristalografilor sau inginerilor chimiști.

Termodinamica studiază interacțiunea între două sau mai multe corpuri din punct de vedere al schimbului de căldură și lucru mecanic. Conceptele de căldură și lucru au fost deduse din experiența acumulată de cercetători și au condus la stabilirea principiului I și II al termodinamicii. Primul principiu conduce la definirea funcției de energie în timp ce al doilea principiu conduce la definirea funcției entropice. Prin stabilirea experimentală a celor două legi, termodinamica ne oferă o metodă elegantă și exactă de studiu și determinare a proprietăților sistemelor.

Domeniul cunoscut ca termodinamica proceselor reversibile reprezintă studiul sistemelor termodinamice la echilibru și acesta este domeniul care se aplică sistemelor chimice. Aceasta permite aprecierea proprietăților macroscopice de echilibru ale sistemelor precum și aprecierea dependenței proprietăților de echilibru în raport cu modificarea diferitelor variabile independente ca presiunea, temperatura sau compoziția. Deoarece termodinamica operează cu sisteme în echilibru, parametrul timp nu este o coordonată termodinamică. Se poate calcula, spre exemplu, că dacă $C_6H_6(l)$ este în echilibru cu $H_2(g)$ și $C(s)$ la 298,15 K, atunci există o cantitate foarte mică de benzen deoarece constanta de echilibru pentru formarea benzenului este $1,6 \cdot 10^{-22}$.

Constanta de echilibru pentru formarea diamantului (s) din carbon (s, grafit) la 298,15 K este 0,310, așa că grafitul este mai stabil ca diamantul; sau în reacția $2C(s, \text{grafit}) + H_2(g) = C_2H_2(g)$ constanta de echilibru este $2,24 \cdot 10^{-37}$ așa că etena se descompune spontan.

În aceste condiții oamenii nu-și aruncă diamantele sau nu sunt îngrijorați ca benzenul și etena se descompun spontan, deoarece ele nu sunt în echilibru cu substanțele inițiale. Un catalizator specific sau un timp infinit poate permite atingerea condițiilor de echilibru.

În cele ce urmează vom încerca o precizare a domeniului termodinamicii reversibile precum și a parametrilor și funcțiilor cu care aceasta operează.

1. Domeniul termodinamicii

Termodinamica se ocupă cu studiul legilor care guvernează mișcarea termică în sisteme macroscopice, compuse dintr-un număr mare de particole, dar finit, bine delimitat în spațiu, în echilibru termic, precum și condițiile trecerii sistemelor în stare

de echilibru; ea generalizează aceste legi, extinzându-le la sisteme care nu se află în stare de echilibru.

Există trei metode de studiu a termodinamicii (Săndulescu, 1979).

a) metoda termodinamicii fenomenologice, care se bazează pe o serie de principii fundamentale stabilite pe baza experienței și formulate matematic într-o formă foarte accesibilă studiului. Concluziile sale permit sistematizarea și generalizarea studiului proprietăților și fenomenelor care apar în sistemele fizico-chimice. Rezultatele care se obțin cu această metodă nu se pot corela, decât parțial, cu structura sistemelor sau cu mecanismul fenomenelor.

b) metoda termodinamicii statistice soluționează deficiențele termodinamicii fenomenologice, admițând anumite structuri atomice și moleculare ale sistemelor sau anumite mecanisme la scară atomică și moleculară a fenomenelor, utilizând metoda statistică. Gibbs (1957) remarcă: " Legile termodinamicii pot fi ușor obținute din principiile termodinamicii statistice, fiind reprezentarea lor incompletă ".

c) metoda termodinamicii proceselor ireversibile, care constituie o extindere a termodinamicii la studiul fenomenelor cinetice.

Aceste trei metode termodinamice pot fi abordate prin două moduri de investigare : primul mod de investigare este cel al proceselor ciclice, dezvoltat în lucrările lui Carnot, Raoult, van't Hoff, Helmholtz și Nernst în timp ce al doilea mod de abordare este acela al funcțiilor caracteristice de stare și este legat îndeosebi de numele lui Gibbs și Planck.

Aceste moduri de abordare al studiului termodinamicii au fost adoptate de diferitele școli de termodinamică din lume.

Metoda aleasă de Gibbs și Planck este mai greu accesibilă decât metoda proceselor ciclice, dar mult mai legată de esența fenomenelor termodinamice.

Datorită caracterului său riguros, calea aleasă în tratarea de față se bazează pe metoda funcțiilor caracteristice de stare. Metoda a permis precizarea cantitativă a unor mărimi fundamentale de chimie ca afinitatea chimică, a dat posibilitatea caracterizării unui echilibru chimic, a permis calcularea unor randamente de reacție, selectarea reacțiilor posibile printr-o multitudine de procese imaginate, a permis precizarea stabilității corpurilor, caracterizarea comportării amestecurilor și soluțiilor, indicând căile de optimizare a proceselor tehnologice. Mărimile termodinamice reprezintă elemente de bază în dimensionarea instalațiilor industriale.

Firește, termodinamica are limite de aplicabilitate. Ea studiază fenomenele ce au loc numai în sisteme compuse dintr-un număr mare de particole, dar nu se aplică la sisteme de dimensiuni infinite, cum este universul sau o parte infinită a lui ; dar ajută la elucidarea unor fenomene extraterestre, la studiul proceselor evoluțiilor stelare, ale radioactivității și descărcărilor electrice de mare intensitate, la studiul plasmelor.

Înainte de a trece la studiul principiilor termodinamicii fenomenologice vom explica conținutul noțiunilor fundamentale cu care operează termodinamica : sistem termodinamic, parametrii de stare, proces termodinamic, căldură, lucru mecanic, echilibru termodinamic, etc.

Inițial vom discuta despre sistem și mediul său înconjurător.

Sistemul este o porțiune din universul material limitată de o suprafață reală, naturală sau imaginară. Sistemul termodinamic este un sistem în schimb de căldură și lucru mecanic cu mediul

înconjurător.

Restul spațiului care se află în exteriorul sistemului, cu tot ce este cuprins în el se numește mediu înconjurător. Ca mediu înconjurător se consideră două categorii de corpuri : corpuri care cedează căldura sistemului termodinamic sau o primesc de la el și corpuri care constituie sursa unor forțe ce acționează asupra sistemului și care se numesc forțe exterioare : acestea apar datorită poziționării sistemului în câmp gravitațional, centrifugal, electrostatic sau magnetic. Forța exterioară generalizată care acționează asupra tuturor sistemelor termodinamice este presiunea - componenta normală a forței ce acționează asupra unității de suprafață a sistemului termodinamic.

Relația care se stabilește între sistemul termodinamic și mediul său înconjurător poate fi privită din două puncte de vedere : a) din punct de vedere al schimbului de masă sistemele pot fi închise când pereții sistemului sunt impermeabili la substanțe și deschise când pereții sistemului permit transferul de masă ;

b) din punct de vedere al schimbului energetic sistemele pot fi : izolate când sistemul nu poate schimba energie cu mediul înconjurător ; izolate adiabatic când schimbul energetic se referă numai la schimb de energie corespunzător forțelor gravitaționale, centrifugale, electrice sau magnetice sau se referă la deplasarea pereților sistemului termodinamic, dar acești pereți sunt impermeabili la căldură, deci sunt izolanti termici ; sau izolate diatermic în care pereții sistemului sunt impermeabili la transferul de masă dar sunt conductori termici ; sistem neizolat în care pereții sistemului sunt conductori termici. Aceste categorii de sisteme sunt ilustrate în Tabel 1.

Tabel 1 Clasificarea sistemelor termodinamice (Săndulescu, 1979)

Sistem termodinamic	Proprietăți
Omogen	Sistem format dintr-o fază cu proprietăți termodinamice constante la echilibru.
Heterogen	Sistem format din două sau mai multe faze omogene separate prin interfețe.
Închis	Pereții sistemului sunt impermeabili la substanțe.
Deschis	Pereții sunt permeabili la substanțe
Izolat	Pereții sistemului sunt izolatori în raport cu orice fel de energie.
Izolat adiabatic	Pereții sistemului sunt izolatori termici.
Izolat diatermic	Pereții sistemului sunt conductori termici dar nu permit transferul de substanțe.

Starea unui sistem termodinamic se caracterizează prin totalitatea variabilelor independente de stare. Între stările pe care le poate atinge un sistem termodinamic sunt câteva importante :

a) starea de echilibru este starea care se poate menține la infinit fără ca acest lucru să necesite vreo intervenție exterioară ; aici "infinitul" nu trebuie înțeles în mod absolut, deoarece menținerea unei stări un timp indefinit ar fi posibilă numai într-un sistem complet izolat , ori, după cum se știe, asemenea sisteme nu există și, în realitate, orice echilibru vremelnic este răsturnat datorită interacțiunilor cu alte sisteme ale mediului înconjurător.

Starea de echilibru se poate considera de asemenea starea în care nu se observă, macroscopic, transfer de masă sau energie cu mediul înconjurător sau starea în care variabilele independente care caracterizează starea sistemului sunt independente de timp dar funcții de parametrii externi și temperatură sau energie.

sau starea sistemului în care nu se produce nici un proces spontan.

b) stare staționară este starea sistemului în așă numitul "echilibru intern", în care sistemul schimbă masă și energie sau numai energie, cu debit constant, cu mediul înconjurător.

c) stare standard este starea sistemului pentru care activitatea componentului este unitatea sau definit ca unitatea. Deși starea standard este, de fapt, avem la dispoziție două posibilități stabilite prin convenții și acorduri internaționale.

Pentru anumite sisteme standard este componentul pur. Pentru alte sisteme, în particular pentru soluții diluate ale unui sau mai multor soluții în solvent, altă stare, care de fapt nu este standard, este aleasă ca stare de referință (Prigogine 1954).

Această alegere determină starea standard care poate fi sau nu poate fi o stare realizabilă fizic. Starea de referință a unui component este starea la care se referă măsurătorile fizico-chimice, spre exemplu la presiunea de 1 atm iar temperatura de 298 K (La gaze starea standard este întotdeauna starea ipotetică de gaz perfect la 273 K și 1 atm.).

Trecerea sistemului termodinamic dintr-o stare caracterizată de anumite valori ale parametrilor de stare într-o altă stare caracterizată de alți parametri de stare se numește proces termodinamic. Dacă se ia în considerare mărimea variației parametrilor de stare, procesele pot fi diferențiale sau integrale ; dacă se ia în considerare viteza de desfășurare a proceselor ele pot fi cuasistatice sau de echilibru, procese care decurg cu viteză foarte mică și procese nestatice, care decurg cu viteză finită ; dacă se ia în considerare drumul pe care îl parcurge sistemul, procesele pot fi reversibile, în care sistemul poate fi adus la starea inițială pe aceeași cale parcursă în sens invers, și procese ireversibile în care sistemul nu poate fi redus în starea inițială pe

drumul urmat în transformarea inversă. Procesele naturale corespund proceselor ireversibile.

Deci, după condițiile particulare de desfășurare a proceselor ele pot fi clasificate ca în tabelul 2.

Tabel 2 Clasificarea proceselor după condițiile particulare de desfășurare.

Proces	Condiția de desfășurare
Cvasistatic (echilibru)	variația parametrilor de stare este așa lentă încât sistemul se află tot timpul în stări de echilibru (procesele naturale sunt nestatice sau ireversibile)
Adiabatic	proces care are loc într-un sistem izolat adiabatic : $Q = 0$
Izoterm	temperatură constantă : $dT = 0$
Izocor	procesele care au loc la volum constant $dV = 0$
Izobar	procesele ce decurg la presiune constantă : $dP = 0$
Izoentropic	proces ce decurg la entropie constantă : $dS = 0$
Izoentalpie	proces ce decurg la entalpie constantă : $dH = 0$
Ciclic	sistemul parcurge un ciclu de transformare atingând starea inițială : $dE = 0$
fără reacție chimică	$d\lambda = 0$

Starea sistemului se caracterizează cu ajutorul proprietăților macroscopice ale sistemului, care, în termodinamică, se numesc parametri de stare. Parametrii de stare termodinamici sunt acei parametri care caracterizează sistemul în starea sa de echilibru termodinamic.

Parametrii de stare se clasifică în : parametri intensivi și extensivi.

Parametrii intensivi și extensivi și corelații între ei

Parametrii intensivi sunt parametrii termodinamici a căror valoare nu depinde de cantitatea de substanță sau de numărul de particule din sistem ca de exemplu : temperatura, presiunea, variabile de concentrație și mărimi specifice și molare.

Parametrii extensivi sunt parametrii termodinamici a căror valoare este proporțională cu masa sistemului ca : volumul, energia, entropia, etc.

Parametrii intensivi sunt și ei de două categorii : parametrii intensivi ca atare : temperatura, presiunea și parametrii intensivi derivați din raportul a doi parametrii extensivi.

În studiul fenomenelor termodinamice cel mai important parametru intensiv este temperatura. Temperatura (Vîlou, 1975) este o măsură a agitației termice a moleculelor și se definește ca mărimea care exprimă starea mișcării interne a particulelor într-un sistem în echilibru, care are una și aceeași valoare pentru toate părțile unui sistem compus, la echilibru, independent de numărul de particule, dar care este determinată de parametrii externi și de energia corespunzătoare fiecărei părți a sistemului. Temperatura este un parametru termodinamic de echilibru. Pentru măsurarea ei avem nevoie de un termometru și o scară termometrică.

Drept termometru se alege un sistem care are o proprietate ușor de măsurat, univoc determinată de temperatură, care variază reproductibil cu aceasta și este funcție monotonă de temperatură. O astfel de proprietate poate fi volumul unui gaz sau al unui lichid la presiune constantă, conductibilitatea electrică a unui conductor, etc.

Definirea scării de temperatură se face în mod arbitrar : se aleg câteva temperaturi fixe, ușor reproductibile, la care se

măsoară proprietatea sistemului folosit drept termometru. Diferența între cele câteva valori ale proprietății sistemului se împarte în părți egale. Este necesară, de asemenea, stabilirea unei ecuații care să lege temperatura de proprietatea specifică precum și un număr suficient de puncte fixe pentru evaluarea constantelor din ecuația de mai sus. Scara de temperatură, astfel definită, nu este univocă pentru că folosește drept termometru diferite substanțe, deci diferite proprietăți ale termometrului.

Scara de temperatură unanim acceptată este scala de temperatură a gazului ideal. Aceasta a fost stabilită utilizând un termometru cu gaz de volum constant și puncte fixe ca punctul triplu al oxigenului și punctele de solidificare ale metalelor : Ag și Au. Scala termodinamică de temperatură astfel stabilită necesită numai un punct fix și este independentă de natura substanței folosite în definirea ciclului Carnot. Acest punct este punctul triplu al apei care a fost stabilit a fi la 273,16 K.

Scala de temperatură internațională practică stabilită în 1968 (ITS-68) este metoda internațională curent acceptată pentru reproductibilitatea măsurărilor de temperatură. Un termometru cu rezistența de Pt este folosit pentru întregul domeniu al termometriei practice.

Dintre parametrii intensivi derivați menționăm : volumul specific : $v_1 = \frac{V_1}{m_1} = \frac{1}{\rho_1}$; volumul molar $v_{1\text{ molar}} = \frac{V}{n_1}$; densitatea $\rho_1 = \frac{1}{v_1}$; compoziția procentuală gravimetrică sau volumetrică, concentrație molară, c , exprimată ca număr de moli de substanță conținuți într-un litru de soluție ; concentrație molară, m , exprimată ca număr de moli de solut la 1000 gr de solvent ; fracție molară exprimată ca : $x_1 = \frac{n_1}{\sum_L n_L}$ cu condiția $\sum_L x_L = 1$.

Între acești parametrii intensivi se pot stabili corelații.

Astfel între molalitate, m , și fracția molară a substanței dizolvate se stabilește următoarea relație :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m}{M_1}}{\frac{1000}{M_1} + m} = \frac{mM_1}{1000 + mM_1} = \frac{mM_1 \cdot 10^{-3}}{1 + mM_1 \cdot 10^{-3}} \quad (1)$$

Pentru soluții diluate $mM_1 \cdot 10^{-3}$ este mic comparativ cu 1 și se neglijează la numitor și expresia (1) devine

$$x_{2\text{sol.dil.}} = mM_1 \cdot 10^{-3} \quad (2)$$

Între molaritate, c , și fracția molară a substanței dizolvate se stabilește următoarea corelație :

$$c_2 = \frac{n_2}{V_{\text{sol}}} ; V_{\text{sol}} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho_{\text{sol}}} \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \quad (3)$$

$$c_2 = \frac{\frac{n_2}{\rho_{\text{sol}} \cdot 10^{-3}}}{\frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho_{\text{sol}} \cdot 10^{-3}}} = \frac{n_2 \rho_{\text{sol}} \cdot 10^3}{n_1 M_1 + n_2 M_2} \quad (4)$$

Se împarte și înmulțește ecuația (4) cu $(n_1 + n_2)$ și se obține :

$$c_2 = \frac{10^3 \rho_{\text{sol}} x_2}{x_1 M_1 + x_2 M_2} = \frac{10^3 \rho_{\text{sol}} x_2}{(1 - x_2) M_1 + x_2 M_2} = \frac{10^3 \rho_{\text{sol}} x_2}{M_1 + x_2 (M_2 - M_1)} \quad (5)$$

din care se calculează x_2 :

$$x_2 = \frac{c_2 M_1}{10^3 \rho_{\text{sol}} - c_2 (M_2 - M_1)} = \frac{c_2 M_1 \cdot 10^{-3}}{\rho_{\text{sol}} - 10^{-3} c_2 (M_2 - M_1)} \quad (6)$$

În soluții diluate termenul al doilea de la numitor este foarte mic comparativ cu ρ_{sol} și se neglijează.

$$x_{2\text{sol.dil.}} = \frac{10^{-3} c_2 M_1}{\rho_{\text{sol}}} \quad (7)$$

Cei mai importanți parametrii extensivi sunt : masa, volumul, precum și toate funcțiile termodinamice introduse de principiile I și II.



Volumul este legat de parametrii intensivi prin intermediul unei ecuații de stare a cărei formă generală este :

$$f(V, P, T) = 0 \quad (8)$$

Dacă se explicitază ecuația de stare în raport cu volumul se obține o nouă ecuație de stare de forma :

$$V = f_1(P, T) \quad (9)$$

adică volumul este funcție de presiune și temperatură la compoziție sau masă a sistemului constantă.

Diferențiala totală a funcției V este :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad (10)$$

Dacă se introduce condiția că volumul sistemului este constant:

$$dV = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = 0 \quad (11)$$

Se împarte egalitatea cu dT

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \quad (12)$$

Dacă termenul doi se trece în membrul doi al egalității și se împarte cu el se obține :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1 \quad (13)$$

Derivatele parțiale au semnificații precise. Astfel coeficientul de expansiune volumetric $\alpha_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{1}{V^0}$, unde V^0 este volumul corpului în condiții standard.

Coeficientul de presiune β , are forma : $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ în timp ce coeficientul de compresibilitate izotermă,

κ este : $\kappa = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \frac{1}{V^0}$ unde V^0 este volumul corpului la presiune standard, P^0 , și la o temperatură oarecare la care se face compresia izotermă. Dacă introducem derivatele în ecuația

de mai sus (13) :

$$\frac{\alpha_V v^0 \cdot \beta_P^0}{\alpha_V v^0} = 1 \quad (13)$$

Cantitățile v^0 și v^0 , pentru solide și lichide au valori apropiate, la temperatura standard, așa că (13) se simplifică în

$$\frac{\alpha \beta_P^0}{\alpha_V} = 1 \quad (14)$$

2. Principiul zero și I al termodinamicii.

Termodinamica își bazează concluziile și afirmațiile pe un număr restrâns de legi fundamentale numite principii ale termodinamicii. Aceste principii sunt de fapt postulate care nu pot fi deduse pe cale teoretică și care sintetizează experiența practică seculară a omenirii.

În cadrul termodinamicii au fost formulate patru principii numerotate de la zero la trei în ordinea succesiunii lor logice. Această numerotare începe de la zero deoarece principiile I și II au fost formulate înaintea principiului zero și numerotarea era deja consacrată. Prin anii 1970-1980 s-a inițiat și formularea principiului IV.

2.1. Principiul zero al termodinamicii.

Experiența arată că dacă două corpuri A și B, introduse într-o incintă izolată adiabatic, sunt în contact termic prin conductibilitate termică sau radiație, ating, într-un interval de timp, o stare de echilibru termic care se manifestă prin egalizarea temperaturii corpurilor. Un alt postulat este cel al tranzistivității echilibrului termic care afirmă că : dacă în sistemul izolat adiabatic este introdus un al treilea corp C, în echilibru termic separat cu B, dar izolat adiabatic în raport cu corpul A, atunci corpul A va fi în echilibru cu corpul C.

Pe baza acestor postulate se formulează principiul zero

al termodinamicii care afirmă că : există un parametru intensiv numit temperatura care are următoarea proprietate : într-un sistem izolat format din n corpuri în contact termic, condiția necesară și suficientă de echilibru este egalitatea temperaturii pentru toate corpurile.

2.2. Principiul I al termodinamicii.

Primele încercări de a stabili o dependență între căldura generată în procesul frecării și lucrul mecanic consumat aparțin lui Rumford în 1798.

În anul 1842 Mayer, formulează principiul conservării căldurii și în 1845 Joule publică rezultatele experimentelor sale efectuate între 1840-1845 privitor la echivalența lucrului mecanic și energiei.

Interacțiunea unui sistem termodinamic cu mediul înconjurător poate fi : interacțiune mecanică prin schimb de lucru mecanic sau lucru de orice natură ca de exemplu magnetic, electric, interacțiune termică prin schimb de căldură datorită conductibilității termice a pereților sistemului sau pur și simplu prin radiație și, interacțiune prin transfer de masă pereții sistemului fiind penetrabili la substanțe, deci sistemul este deschis.

Dacă se consideră un sistem închis, adică fără transfer de la sistem la mediu înconjurător sau invers, schimbul energetic care are loc între sistem și mediul său înconjurător poate avea loc cu variația parametrilor externi, V , P sau cu variația parametrului intern, P .

Cantitatea de energie schimbată de sistem cu mediul înconjurător cu variația parametrilor, V , P se numește lucru mecanic și se notează cu W , iar cantitatea de energie schimbată cu mediul fără variația parametrilor externi se numește căldură și se notează cu Q .

În convenția europeană energia primită de sistem este

pozitivă în timp ce cea cedată de sistem este negativă. Așa că lucrul efectuat asupra sistemului precum și căldura primită de acesta sunt mărimi pozitive în timp ce lucrul efectuat de sistem asupra mediului și căldura cedată acestuia sunt mărimi negative.

Orice schimb energetic poate fi redat sub forma unui produs dintre un parametru intensiv sau o variație a acestuia și un parametru extensiv sau variația acestuia. Spre exemplu : la detenta unui gaz ideal, lucrul mecanic produs de acesta asupra mediului înconjurător este produsul dintre forță și deplasare. La o deplasare infinitesimală cantitatea de lucru mecanic este :

$$\delta W = -PdL = -P.SdL = -PdV \quad (1)$$

În mod similar, lucrul electric este produsul dintre un parametru intensiv, ϕ , potențialul electric și unul extensiv, variația de sarcină electrică, deci :

$$\delta W = \phi dq \quad (2)$$

Aceste schimburi infinitesimale de lucru nu sunt diferențiale totale exacte, deoarece valoarea lor depinde de drumul urmat de proces, deci de istoria procesului.

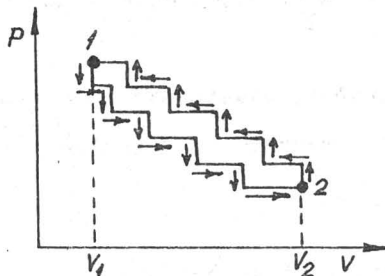


Fig.1 Lucrul mecanic la expansiune și comprimare

Pentru exemplul de mai sus, lucrul mecanic cheltuit la detentă nu este același cu lucrul mecanic consumat pentru comprimare așa cum se vede și din figura 1.

În cazul detentei lucrul mecanic este aria cuprinsă

între abscisa și linia frântă inferioară în timp ce lucrul de comprimare este aria cuprinsă între abscisă și linia frântă superioară.

Lucrul mecanic schimbat se calculează cu ajutorul ecuației (1); dar trebuie cunoscute forțele exterioare ce acționează

în fiecare stare intermediară a transformării. Spre exemplu, lucrul schimbat de sistem în care are loc o reacție chimică la presiune standard, P^0 , se calculează cu ecuația :

$$W = - \int_1^2 P^0 dV = -P^0(V_2 - V_1) = -P^0 \Delta V \quad (3)$$

indiferent dacă procesul a fost condus ovasistatic sau nestatic (exemplu : arderea explozivă a metanului).

Ecuația mai precizează că la volum constant - adică atunci când reacția are loc în sistem închis cu pereți nedeformabili - $W=0$ (lucrul mecanic izobar) și că la o destindere în vid - adică $P^0 = 0$ lucrul este de asemenea zero : $W = 0$.

Deci lucrul mecanic schimbat de sistem prin intermediul parametrului presiune PV , se poate calcula numai pentru procese ovasistatice. Numai procesele ovasistatice se pot reprezenta grafic într-o diagramă Clapeyron ca cea din figura 1.

În cazul unui proces ovasistatic izoterm efectuat asupra unui mol de gaz perfect, lucrul mecanic se calculează cu expresia :

$$W = - \int_1^2 PdV = - \int_1^2 \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (4)$$

În cazul unui proces izoterm-izobar, ovasistatic efectuat asupra unui mol de gaz perfect, lucrul mecanic se calculează :

$$W = -P \Delta V = -\Delta \nu^g RT \quad (5)$$

în care $\Delta \nu^g$ este variația stoichiometrică a numărului de moli de gaz în procesul chimic, dacă se neglijează variațiile de volum ale gazelor condensate, lichidelor și solidelor.

Exemplu 1

Să se calculeze lucrul mecanic în procesul de destindere ovasistatică izotermă, la 25°C , de la presiunea de 10 atm la 1 atm a unui dm^3 de gaz ideal.

Rezolvare

$$\begin{aligned}
 W_{\text{rev.}} &= nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{P_1 V_1}{RT} \times RT \times 2,303 \lg \frac{P_1}{P_2} = -P_1 V_1 \times 2,303 \lg \frac{P_1}{P_2} = \\
 &= -(10 \text{ atm})(1 \text{ dm}^3)(2,303 \lg 10) = -23,03 \text{ dm}^3 \text{ atm} \times \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}}{0,082 \frac{\text{dm}^3 \text{ atm}}{\text{mol K}}} \\
 &= -2335 \text{ J}
 \end{aligned}$$

Valoarea calculată corespunde suprafeței de sub curba izotermă, deci procesului ovasistatic.

Exemplu 2

Să se calculeze lucrul mecanic în procesul izoterm-izobar de topire al unui mol de gheață la 0°C , dacă $\rho^l = 0,99987 \text{ Kg/dm}^3$ și $\rho^s = 0,9168 \text{ Kg/dm}^3$ la această temperatură.

Rezolvare

Procesul se schematizează prin :



$$W = -P\Delta V = -P(V^l - V^s) = -P\left(\frac{M}{\rho^l} - \frac{M}{\rho^s}\right) = -PM\left(\frac{1}{\rho^l} - \frac{1}{\rho^s}\right)$$

$$W = -(1 \text{ atm})(18 \text{ Kg/mol} \cdot 10^{-3}) \left(\frac{1}{0,99987 \frac{\text{Kg}}{\text{dm}^3}} - \frac{1}{0,9168 \frac{\text{Kg}}{\text{dm}^3}} \right) = 1631 \frac{\text{dm}^3 \text{ atm}}{\text{mol}}$$

$$W = 165,367 \text{ KJ/mol}$$

În ceea ce privește schimbul de căldură (Fox, 1971) între sistem și mediul înconjurător datorită unei diferențe de temperatură, fără să se efectueze un lucru mecanic, schimb care poate avea loc prin conducție sau prin radiație, și acesta se poate exprima sub forma unui produs dintre un parametru extensiv sau o variație a acestuia (S) și nu parametru intensiv sau o variație a acestuia (T) : $\delta Q = TdS = C_V dT$. δQ nu este o diferențială totală exactă, valoarea sa fiind determinată de calea urmată de proces ; ea este o cantitate infinitezimală de căldură.

Cantitatea de căldură se poate calcula cu ajutorul ecuației

calorimetrice :

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = m \int_{T_1}^{T_2} \rho dT \quad (6)$$

Exemplu 3

Două sisteme au capacitățile calorice c_1 și c_2 . Sistemele interacționează termic și ating o temperatură finală identică T_f . Temperatura inițială a sistemului 1 este T_1 . Să se calculeze temperatura inițială a sistemului 2, T_2 , presupunând că energia sistemelor combinate rămâne constantă.

Rezolvare.

Corespunzător legii conservării energiei, căldura cedată de sistemul 1 este absorbită de sistemul 2, adică

$$C_1(T_f - T_1) = C_2(T_2 - T_f)$$

din care

$$T_2 = \frac{C_1}{C_2} (T_f - T_1) + T_f$$

în timp ce o cantitate mică de căldură absorbită sau cedată de un sistem se calculează cu ecuațiile :

$$\delta Q = C_p dT + N(T, P) dP \quad (7)$$

sau

$$\delta Q = C_v dT + L(T, V) dV \quad (8)$$

în care $N(T, P)$ reprezintă o funcție de T și P iar $L(T, V)$ este funcție de T și V .

Capacitățile calorice C_p și C_v sunt funcții de temperatură, așa că întreaga cantitate de căldură schimbată de sistem cu mediu se calculează prin integrarea ecuației (7) sau (8).

Aceste schimburi energetice, de lucru sau căldură, sunt guvernate de legea generală de transformare și conservare a energiei, a unității și echivalenței diferitelor forme de energie. Conform acestei legi, energia nu poate fi creată din nimic și nici nu se poate distruge în cursul proceselor, ci se transformă dintr-o formă în alta.

Principiul I al termodinamicii reprezintă expresia matematică a laturii cantitative a legii transformării și conservării energiei. Ea a fost stabilită ca rezultat al cercetărilor experimentale și teoretice în domeniul fizicii și chimiei. Stabilirea echivalenței între căldură și lucru mecanic precizează valoarea echivalentului mecanic al caloriei ca fiind :

$$1 \text{ cal} = 1 \text{ cal}_{\text{teoret.}} = 4,184 \text{ J} \quad (9)$$

Această valoare a fost stabilită independent de Mayer, Joule și Helmholtz, iar una din cele mai precise măsurători ale echivalentului mecanic al caloriei a fost făcută în anul 1891 de fizicianul român Miculescu.

Principiul I stabilește, pe baza echivalenței formelor de energie și ținând seama de convenția de semn, că într-o transformare ciclică care are loc într-un sistem termodinamic închis, suma între căldură și lucru mecanic este zero, adică

$$\oint (\delta Q + \delta W) = 0 \quad \text{adică } Q + W = 0 \quad (10)$$

cu condiția ca lucrul mecanic și căldura să fie exprimate în aceleași unități. Dacă unitățile sunt diferite expresia se scrie:

$$\oint (\delta W + j \delta Q) = 0$$

Deci, într-o transformare ciclică, în sistem închis, în care sistemul revine exact la starea inițială, lucrul mecanic schimbat de sistem este egal și de semn contrar cu cantitatea de căldură schimbată. Deci într-un proces ciclic, lucrul mecanic poate fi efectuat numai pe baza căldurii primite de sistem din mediul înconjurător. Din această cauză principiul I se poate formula și ca un principiu al imposibilității realizării unui perpetuum mobile de speța I, adică o mașină ciclică care să producă lucru mecanic fără să primească energie din mediul înconjurător.

W și Q nu sunt funcții de stare ale sistemului și prin urmare nici δW și δQ nu sunt diferențiale totale exacte în raport cu variabilele de stare ale sistemului.

Valorile lui δW și δQ depinde de drumul procesului care trebuie indicat.

În cazul unei transformări neciclice, în care starea inițială a sistemului este diferită de starea sa finală, suma între variația infinitesimală de căldură și lucru se identifică cu variația de energie internă, adică :

$$\delta W + \delta Q = dE \quad (11)$$

dacă lucrul mecanic și căldura sunt exprimate în aceleași unități. Dacă se ia în considerare numai lucrul de expansiune se obține o formă particulară foarte utilizată a principiului I :

$$\delta Q = dE + PdV \quad (11')$$

Dacă se integrează ecuația (11) se obține :

$$W + Q = E_2 - E_1 = \Delta E \quad (12)$$

care arată că energia internă a sistemului termodinamic variază prin schimb căldură și lucru de diferite tipuri, că dacă W și Q nu sunt funcții de stare și deci δW și δQ nu sunt diferențiale totale exacte, în schimb suma $\delta Q + \delta W$ corespunde unei diferențiale totale dE , a funcției de stare E , a sistemului.

Intr-un sistem izolat adiabatic, $\delta Q = 0$ și

$$E_2 - E_1 = W \quad (13)$$

lucrul mecanic este folosit pentru creșterea de energie internă.

Intr-un sistem izolat adiabatic în care nu se efectuează lucru, $\delta W = 0$,

$$\int dE = 0 \quad \text{adică} \quad E = \text{ct} \quad (14)$$

asa că energia internă a oricărui sistem izolat adiabatic este o constantă.

În cazul general când sistemul este deschis, ecuația (11) se completează cu lucrul chimic de transfer de masă, adică :

$$\Delta E = W + Q + \sum_i^l \mu_i dn_i \quad (15)$$

în care μ_1 reprezintă potențialul chimic al fiecărui component 1 al sistemului iar n_1 numărul de moli corespunzător.

Trebuie precizat că principiul I nu permite aprecierea valorii absolute a energiei interne, ci conform ecuațiilor (11)-(15) numai calcularea variației acesteia în procese între diferite stări ale sistemului.

Exemplu 4

Să se calculeze căldura, lucrul mecanic și variația de energie internă în procesul de vaporizare al unui mol de benzen la temperatura sa normală de fierbere $t_f = 80,1^\circ\text{C}$, știind valoarea căldurii de vaporizare : 30,767 j/mol.

Rezolvare

Schema procesului este :



Procesul este izoterm-izobar, așa că, căldura se identifică cu căldura sa de vaporizare.

$$Q_p = 30,767 \text{ j/mol}$$

Lucrul mecanic :

$$W = -P \Delta V = -P [V^g - V^l]$$

Considerând că vaporii au comportare de gaz ideal ; $V^l \ll V^g$; V^l se neglijează comparativ cu volumul gazului pentru care se adoptă ecuația de stare Clapeyron, așa că ecuația de mai sus devine :

$$W = -P \Delta V = -P V^g = -\Delta n^g \frac{RT}{V^g} V^g = -RT = -8,314(273,1+80,1) = -2936,5 \text{ j/mol}$$

Variația de energie internă este :

$$\Delta E = Q_p + W = 30.767 - 2936,5 = 27830,5 \text{ j/mol.}$$

Exemplu 5

1000 grame de N_2 sunt încălzite la $P = \text{ct}$, dela -20° la 100°C . Să se calculeze :

- cantitatea de căldură necesară ;
- care este creșterea de energie internă a gazului
- care este cantitatea de lucru mecanic
- ce cantitate de căldură este necesară pentru a menține volumul constant

Rezolvarea) Presupunând N_2 gaz ideal

$$Q_P = \Delta H = n(C_v + R) \Delta T = \frac{1000}{28} (5+2) \cdot 120 = 30 \cdot 10^3 \text{ cal}$$

$$b) \quad \Delta E = n C_v \Delta T = \frac{1000}{28} \cdot 5 \cdot 120 = 21 \cdot 10^3 \text{ cal}$$

$$c) \quad W = Q_P - \Delta E = 9 \cdot 10^3 \text{ cal}$$

d) Dacă procesul are loc la $V = \text{ct}$

$$Q_V = n C_v \Delta T = \frac{1000}{28} \cdot 5 \cdot 120 = 21 \cdot 10^3 \text{ cal}$$

Exemplu 6

Un mod de gaz perfect monoatomic are temperatura inițială T_0 . Să se calculeze lucrul de expansiune și căldura absorbită de gaz în procesul :

a) expansiune de la volumul V_0 la $2 V_0$ la temperatură constantă

b) la presiune constantă

Rezolvare

$$a) \quad W = \int_{V_0}^{2V_0} P dV = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_0}^{2V_0} \frac{1}{V} dV = RT_0 \ln \frac{2V_0}{V_0} = RT_0 \ln 2$$

Cum la $T_0 = \text{ct}$ variația de energie internă este zero, căldura absorbită de gaz este :

$$Q = W = RT_0 \ln 2$$

$$b) \quad W = \int_{V_0}^{2V_0} P dV = P V_0 = RT_0$$

$$\Delta E = C_v dT = \frac{3}{2} R \Delta T = \frac{3}{2} P \Delta V = \frac{3}{2} P V_0 = \frac{3}{2} RT_0$$

și

$$Q = W + \Delta E = \frac{5}{2} RT_0$$

Tabelul 3 prezintă valorile energiei diferitelor procese fizice și chimice.

Tabel 3

Compararea energiilor proceselor

Proces	Distanța între particole $d(\text{cm})$	Energia (J/mol)	Exemplu
nuclear	10^{-12}	$193 \times 10^9 - 10^{11}$	fuziune neutron+proton
chimic	10^{-8}	109×10^3	$\text{C} + \text{O} = \text{CO}$
fizic	10^{-8}	42×10^3	vaporizarea apei

2.3. Energia internă și entalpia în procese fizice și chimice

Conform ecuației (14) orice stare a unui sistem termodinamic izolat este caracterizat de o anumită valoare a energiei interne. Această energie reprezintă o însumare a energiilor rezultate din diferite mișcări și interacțiuni care au loc în sistem.

Energia internă este constituită din următoarele contribuții:

- energie cinetică moleculară de translație în gaze și lichide, și de oscilație a particolelor constitutive a nodurilor rețelei în jurul pozițiilor de echilibru, în solide,
- energie intermoleculară de atracție și respingere, energie electrostatică, adică energie de orientare și inducție pentru formarea moleculelor polare sau polare-nepolare, adică o energie potențială,
- energie intramoleculară care cuprinde energii potențiale și cinetice ca: rotație pură sau rotație-vibrație a atomilor din molecule, energie de excitare electronică, energie intranucleară, energie de legătură chimică precum și energiile potențiale datorate poziționării sistemului în câmp gravitațional, centrifugal, electric și magnetic.

Pentru sistemele simple termoelastice în care nu are loc o

reație chimică, energia internă este însumarea contribuției energiei cinetice moleculare, a energiei intermoleculare precum și a rotației-vibrației atomilor din molecule. Cum aceste contribuții depind de temperatură sau de volum, sau de amândouă, E se reprezintă ca o funcție $E = E(T, V)$ în care volumul, V , reprezintă relația dintre energia internă (termenul de energie intermoleculară) și distanța între molecule.

Pentru un gaz perfect $(\frac{\partial E}{\partial V})_T = 0$ (așa cum se va demonstra în capitolul 2.4.2) și $E = E(T)$.

Energia internă este o funcție finită și continuă de aceste variabile independente, deci de parametrii de stare.

Din cele arătate mai sus se poate concluziona că energia internă are următoarele proprietăți :

1. energia internă este funcție uniformă și univocă de stare
2. este o mărime extensivă, depinzând de cantitatea de substanță din sistem, adică :

$$E = E(T, V, n_1, n_2 \dots n_i) \quad (16)$$

3. fiind funcție de stare, variația sa este o diferențială totală exactă, adică variația de energie internă nu depinde de drumul urmat de proces, ci numai de parametrii stării inițiale și a stării finale

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V, n_1 \dots n_i} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T, n_1 \dots n_i} dV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j \neq n_i} dn_i \quad (17)$$

4. energia internă nu se poate determina experimental și se calculează teoretic foarte greu. Ceea ce se măsoară experimental sunt variații de energie internă.

În ecuația (17) una din variabilele independente este volumul ; este mult mai convenabil să se folosească ca variabilă independentă , presiunea și atunci trebuie înlocuită variabila volum din această ecuație, ceea ce se face prin definirea unei funcții numite entalpie, H ,

$$dH = d(E+PV) = dE + PdV + VdP \quad (18)$$

din care

$$dE + PdV = dH - VdP \quad (19)$$

aşa ca expresia particulară a principiului I descrisă de ecuația (11') devine :

$$\delta Q = dH - VdP \quad (20)$$

Entalpia H se mai numește funcția calorică a lui Gibbs sau conținut caloric și are aceleași proprietăți ca și energia internă cu deosebirea că parametrii săi asociați sunt temperatura, presiunea și numărul de moli, adică :

$$H = H(T, P, n_1, n_2 \dots n_i) \quad (21)$$

Variația infinitezimală de entalpie este :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, n_1 \dots n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, n_1 \dots n_i} dP + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i \quad (22)$$

Valoarea absolută a entalpiei nu poate fi calculată cu ajutorul ecuațiilor termodinamice, deoarece ea conține valoarea energiei interne.

În multe calcule, entalpia se aproximează prin incrementul de entalpie calculat între o temperatură oarecare și temperatura standard, increment notat cu $H_T^0 - H_{298}^0$. Exponenții zero din această notație înseamnă starea standard a substanței - adică pentru un mol de substanță la presiunea de 1 atm și o temperatură în care sistemul se află în starea sa cea mai stabilă.

Cantitățile $H_T^0 - H_O^0$ sau $H_T^0 - H_{298}^0$ se calculează din cantități obținute prin integrarea funcțiilor de capacitate calorică pe intervale bine definite de temperatură și incremente entalpice corespunzătoare transformărilor de stare de agregare.

De exemplu, pentru un mol de apă în stare de vapori (abur) la 400 K, valoarea entalpiei $H_T^0 - H_O^0$ se calculează în modul următor:

$$H_T^O - H_O^O = \int_0^{273,16} C_p^S dT + \Delta^L H + \int_{273,16}^{373,16} C_p^L dT + \Delta^V H + \int_{373,16}^{400} C_p^G dT \quad (23)$$

Cantitățile $H_T^O - H_O^O$ sau $H_T^O - H_{298}^O$ se folosesc la calcularea echilibrelor chimice și sunt date în tabelele cu funcții termodinamice, sub forma indicată mai sus sau frecvent ca : $\frac{H^O - H_O^O}{T}$. (VEZI ANEXA C, tabel C.1.)

Exemplu

Să se găsească expresia relației între capacitatea calorică și incrementul entalpie, $H_T^O - H_{298}^O$, pentru 1 mol de Pb pe intervalul de temperatură 50-200°C, dacă variația capacității calorice cu temperatura este o funcție liniară, redată de următoarele valori experimentale :

t(°C)	50	100	150	200	
C _p (cal/g,grad)	0,0299	0,3304	0,0306	0,0312	și M = 207,19 Pb

Rezolvare

Se propune o ecuație pentru variația capacității cu temperatura de forma $C_p = a + bt$. Prin metoda celor mai mici pătrate se găsesc parametrii a și b și ecuația este :

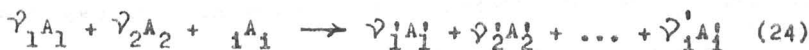
$$C_p = 0,0297 + 0,05679 t$$

$$\Delta H = H_T^O - H_{298,1}^O = H_t^O - H_{25}^O = M \int_{25}^t C_p dT = 207,19 \times 0,0297(t-25) +$$

$$+ 207,19 \times 0,05679(t^2 - 25^2) = -154,7 + 6,154 t + 0,001407 t^2$$

Valorile incrementelor $H_t^O - H_{25}^O$ pentru temperaturile de mai sus sunt : (J/mol) 657,2 1984,1 3344,7 4730,2

Pentru a aprecia variația de energie internă într-un sistem în care are loc și o reacție chimică (Vîlcu, 1975) schematizată prin :



în care ν_1 sunt coeficienții stoichiometrici ai reactanților, iar ν_1^o sunt coeficienții stoichiometrici ai produsilor de reacție, se presupune că fiecare participant la reacție poate fi caracterizat printr-o valoare proprie a energiei interne :

$E_1, E_2 \dots E_1$ și $E_1^o, E_2^o, \dots E_1^o$. La momentul $t = 0$ al reacției, reactanții sunt prezenți în număr de $n_1^o, n_2^o \dots n_1^o$ moli în timp ce la echilibru, reactanții rămân $n_1, n_2 \dots n_1$ moli iar produșii de reacție care apar sunt în număr de $n_1', n_2' \dots n_1'$. Variația de concentrație a reactanților și produșilor de reacție într-un interval foarte mic de timp, dt , sunt $-dn_1, -dn_2 \dots -dn_1$ și $dn_1', dn_2' \dots dn_1'$

S-a constatat experimental că există proporționalitate între diminuțiile de concentrație și coeficienții stoichiometrici, de forma :

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = -\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_1'}{\nu_1'} = \frac{dn_2'}{\nu_2'} = \dots = \frac{dn_1'}{\nu_1'} = d\lambda \quad (25)$$

λ fiind coordonata de reacție sau grad de avansare al reacției așa cum a denumit-o De Donder având valori cuprinse între 0 și 1:
 $0 \leq \lambda \leq 1$.

În condiții de T și V constant, variația infinitezimală de energie internă este :

$$(dE)_{T,V} = \left[\frac{\partial E}{\partial n_1'} dn_1' + \frac{\partial E}{\partial n_2'} dn_2' + \dots + \frac{\partial E}{\partial n_1'} dn_1' \right] - \left[\frac{\partial E}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial E}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial E}{\partial n_1} dn_1 \right] \quad (26)$$

Dacă se înlocuiesc valorile variațiilor infinitezimale de număr de moli de reactanți și produșii de reacție cu valorile lor din ecuația (25), ecuația (26) devine :

$$(dE)_{T,V} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial E}{\partial n_i} \nu_i' d\lambda - \sum_{i=1}^n \frac{\partial E}{\partial n_i} \nu_i d\lambda = \left[\sum_{i=1}^n \nu_i' \frac{\partial E}{\partial n_i} - \sum_{i=1}^n \nu_i \frac{\partial E}{\partial n_i} \right] d\lambda \quad (27)$$

$$\Delta E_{T,V} = \left(\frac{dE}{d\lambda} \right)_{T,V} = \sum_{i=1}^n \nu_i' \frac{\partial E}{\partial n_i} - \sum_{i=1}^n \nu_i \frac{\partial E}{\partial n_i} \quad (28)$$

expresie care ne arată că pentru o reacție chimică care decurge la T și V constante, variația de energie internă se calculează ca o mărime de bilanț.

Odată cu introducerea gradului de avansare al reacției, ecuația (16) se transformă în :

$$E = E(T, V, n_1^0, n_2^0 \dots n_i^0, \lambda) \quad (29)$$

iar variația infinitesimală de energie internă devine :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{T,V} d\lambda \quad (30)$$

Entalpia devine și ea funcție de gradul de avansare al reacției, așa că ecuația (21) se transformă în :

$$H = H(T, P, n_1^0, n_2^0 \dots n_i^0, \lambda) \quad (31)$$

în timp ce variația elementară de entalpie se scrie :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{T,P} d\lambda \quad (32)$$

2.3.1. Semnificația derivatelor parțiale ale energiei interne entalpiei și corelații între ele.

Pentru a explicita sensul fizic al derivatelor parțiale din ecuațiile (30) și (32) se pleacă de la ecuația (11') care devine:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dE + PdV = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{T,V} d\lambda + PdV = \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{T,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\lambda} + P \right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{T,V} d\lambda \end{aligned} \quad (33)$$

Dacă se consideră V și λ constante, raportul $(\frac{\delta Q}{dT})_{V,\lambda} =$
 $= (\frac{\partial E}{\partial T})_{T,\lambda} = C_{V,\lambda}$ (34)

se numește capacitate calorică la volum constant și reprezintă cantitatea de căldură absorbită de sistem, la volum constant, și cheltuită pentru creșterea energiei interne cu condiția inexistenței oricărui tip de lucru, incluzând lucrul de expansiune (sau cheltuită pentru creșterea temperaturii unui mol de substanță cu 1°C).

În mod similar din ecuația (32) și (11') se obține :

$$\delta Q = dH - VdP = (\frac{\partial H}{\partial T})_{P,\lambda} dT + [(\frac{\partial H}{\partial P})_{T,\lambda} - V] dP + (\frac{\partial H}{\partial \lambda})_{T,P} d\lambda \quad (35)$$

din care, la P și λ constante, se obține capacitatea calorică la presiune constantă, care reprezintă cantitatea de căldură necesară unui mol de substanță pentru a-și ridica temperatura cu un grad la presiune constantă :

$$(\frac{\delta Q}{dT})_{P,\lambda} = (\frac{\partial H}{\partial T})_{P,\lambda} = C_P \quad (36)$$

Exemplu 7

Să se calculeze variația de entalpie a unui mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ dacă este încălzit de la 300 la 1000 K, iar capacitatea calorică este dată de o ecuație de forma :

$$C_P = 26,86 + 6,966 \cdot 10^{-3} T + 8,243 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (\text{J/mol.K})$$

Rezolvare

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT \\ &= a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} c(T_2^3 - T_1^3) \\ &= 26,86(1000 - 300) + \frac{1}{2} \cdot 6,966 \cdot 10^{-3} (1000^2 - 300^2) \\ &\quad + \frac{1}{3} \cdot 8,243 (1000^3 - 300^3) = 22,24 \text{ KJ/mol} \end{aligned}$$

În cazul în care considerăm procesul izoterm și $\lambda = \text{ct.}$ din ecuația (33) se obține expresia căldurii izoterme de expansiune:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P = l_{T,\lambda} \quad (37)$$

Această căldură izotermă de expansiune, $l_{T,\lambda}$, ale cărei dimensiuni coincid cu ale presiunii este compusă din doi termeni : unul este presiunea externă, P , în timp ce al doilea termen, $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}$, reflectă atracția reciprocă a moleculelor și se numește presiune internă. Acest termen este mic, valoric, pentru gaze reale (comparativ cu valoarea presiunii externe) și este foarte mare pentru lichide și solide. Se poate calcula ca diferență :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = l_{T,\lambda} - P.$$

Dacă impunem în ecuația (35) ca P, λ să fie constante se obține căldura de creștere izotermă a presiunii, h_T ,

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V = h_{T,\lambda} \quad (38)$$

care este întotdeauna o mărime negativă și reprezintă căldura cedată de sistem la creșterea presiunii cu o unitate în urma comprimării sistemului la $T = \text{ct.}$

În sfârșit la T, V constante sau T, P constante, efectele termice de reacție sunt :

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \Delta E_{T,V} \quad (39)$$

și

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \Delta H_{T,P} \quad (40)$$

Aceste călduri au semnificația unor călduri latente, deci reprezintă căldurile schimbate necesare pentru ca temperatura să rămână constantă la V , respectiv P constant, pentru o transformare corespunzătoare unității gradului de avansare al reacției.

Aceste călduri de reacție sunt exoterme dacă ΔE , respectiv $\Delta H < 0$ și endoterme dacă ΔE , $\Delta H > 0$.

Tinând seama de semnificațiile derivatelor parțiale ale energiei interne și entalpiei, expresia principiului I se scrie:

$$\delta Q = C_{V,\lambda} dT + \ell_{T,\lambda} dV + \Delta E_{T,V} d\lambda = C_{P,\lambda} dT + h_{T,\lambda} dP + \Delta H_{T,P} d\lambda \quad (41)$$

ecuație care sugerează posibilitatea stabilirii unor relații :

$$C_{V,\lambda} - C_{P,\lambda}; \ell_{T,\lambda} - h_{T,\lambda} \text{ sau } \Delta E_{T,V} - \Delta H_{T,P}.$$

Pentru aceasta se consideră că δQ este căldura absorbită de sistem în urma unui proces care poate avea loc la diferite perechi de valori ale variabilelor (T,V) sau (T,P) ; se consideră de asemenea că cele patru variabile T,P,V și λ sunt corelate de o ecuație de stare $f(T,P,V,\lambda) = 0$ care explicitată în raport cu volumul este $V = f(T,P,\lambda)$ și a cărei diferențială se scrie :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \quad (42)$$

care introdusă în ecuația (41) conduce la :

$$C_{V,\lambda} dT + \ell_{T,\lambda} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \right] + \Delta E_{T,V} d\lambda \quad (43)$$

$$= C_{P,\lambda} dT + h_{T,\lambda} dP + \Delta H_{T,P} d\lambda$$

care prin preluorare conduce la :

$$\left[C_{V,\lambda} + \ell_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \right] dT + \left[\ell_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} \right] dP + \left[\ell_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} + \Delta E_{T,V} \right] d\lambda = \\ = C_{P,\lambda} dT + h_{T,\lambda} dP + \Delta H_{T,P} d\lambda \quad (44)$$

Prin identificarea coeficienților variațiilor parametrilor dT , dP și $d\lambda$ din cele două părți ale egalității (44) se obține :

$$C_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P \right] \quad (45)$$

ecuație care se folosește pentru calculul lui C_V pentru lichide și solide din valori experimentale determinate pentru C_P .

$$H_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P \right] \quad (46)$$

și

$$\Delta H_{T,P} = \Delta E_{T,V} + \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,P} + P \right] \quad (47)$$

Particularizarea relațiilor (45), (46) și (47) pentru gazul conduce ideal la expresii simplificate, foarte cunoscute și utilizate oa de exemplu :

Dacă în ecuația (45) introducem condiția de gaz ideal

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$C_P = C_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (48)$$

și dacă din ecuația Clapeyron exprimată pentru 1 mol de gaz extra-

gem $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$ se obține binecunoscuta relație a lui Mayer :

$$C_P - C_V = R \quad (49)$$

Dacă se particularizează ecuația (47) pentru o reacție care are loc în sistem de gaze ideale se obține :

$$\Delta H_{T,P} = \Delta E_{T,V} + P \Delta V_{T,P} \quad (50)$$

dar

$$\Delta V = v \left[\sum_{i=1}^n \nu_i' - \sum_{i=1}^n \nu_i \right] = v \Delta \nu = \frac{RT}{P} \Delta \nu \quad (51)$$

și deci

$$\Delta H_{T,P} = \Delta E_{T,V} + RT \Delta \nu$$

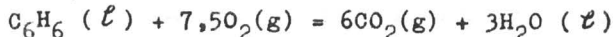
Exemplu 8

Să se calculeze variația de entalpie în procesul de ardere al benzenului (ℓ) la 300 K dacă valoarea căldurii de ardere la volum constant, determinată în bomba calorimetrică, este :

$$\Delta E = -3275,5 \text{ KJ/mol.}$$

Rezolvare

Reacția de combustie a benzenului lichid corespunde ecuației :



$$\Delta \nu = 6 - 7,5 = -1,5$$

$$\Delta H = -3275,5 - 1,5 \times 8,31 \times 10^{-3} \times 300 = -3279,3 \text{ KJ/mol.}$$

2.3.2. Enunțuri particulare ale principiului I.

Principiul I al termodinamicii se poate de asemenea formula pentru procese termodinamice care decurg în condiții speciale sau sisteme particulare (Oniciu, 1968). Astfel, ecuația (44) aplicată unor procese izoterme, izobare, izocore sau adiabatic care au loc în sistem monocomponent constituit dintr-un mol de gaz ideal, ia forme simplificate.

Pentru procesul de destindere izotermă al unui mol de gaz perfect $dE = 0$ deoarece $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ și $Q = -W$ și astfel, pentru un proces cvasistatic se scrie :

$$Q = -W = - \left[- \int_1^2 P dV \right] = - \left[- \int_1^2 \frac{RT}{V} dV \right] = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (52)$$

ceea ce arată că într-o astfel de transformare căldura și lucrul depind numai de raportul presiunilor sau volumelor celor două stări. În cazul expansiunii gazului $V_2 > V_1$, lucrul mecanic efectuat de sistem este egal cu cantitatea de căldură primită, în timp ce

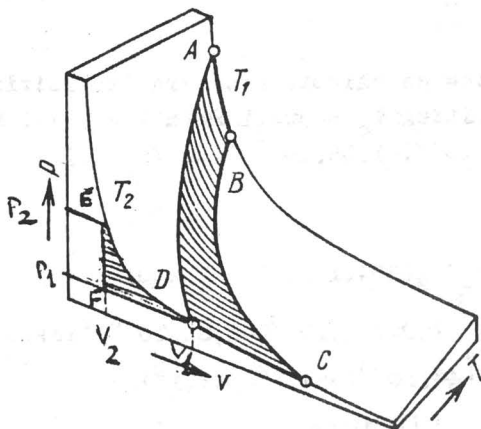
la comprimare $V_2 < V_1$, lucrul mecanic efectuat asupra sistemului este egal cu cantitatea de căldură cedată de sistem mediului.

În figura 2, lucrul mecanic este reprezentat de porțiunea hașurată DEF.

Fig. 2 Ciclu Carnot

procese care are loc fără modificare de volum ($V = \text{ct.}$) ecuația (44) se scrie în forma simplificată :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P \right] dV + \Delta E_{T,V} d\lambda = C_V dT \quad (53)$$



deci $\delta Q = dE$; sau $Q = \Delta E$. Ceea ce înseamnă că într-o transformare izocoră, pentru care lucrul de volum este zero : $W = \int PdV = 0$ cantitatea de căldură este utilizată pentru variația de energie internă.

Pentru un proces care are loc la presiune constantă, proces izobar, ecuația (44) ia forma :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP + \Delta H_{T,P} d\lambda = C_P dT \quad (54)$$

așa că :

$$Q = \int_1^2 C_P dT = \Delta H_P \quad (55)$$

adică întreaga cantitate de căldură măsoară variația de entalpie a sistemului care este formată din variația de energie internă ΔE și un lucru mecanic care se poate aprecia ca fiind :

$$W_P = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = -P(V_2 - V_1) \quad (56)$$

În mod similar când $V_2 > V_1$ lucrul mecanic este de expansiune iar în cazul în care $V_2 < V_1$ lucrul mecanic este de comprimare.

Exemplu

Să se calculeze cantitatea de căldură necesară încălzirii a 10 g CO_2 de la temperatura critică $T_0 = 304,1$ K la $T = 394,1$ K, la $P = 1$ atm, dacă $C_{P_{CO_2}} = 7,0 + 7,1 \cdot 10^{-3}T - 1,86 \cdot 10^{-6}T^2$ (cal/mol, K).

Rezolvare

Schema procesului este :



$$\begin{aligned} Q_P = \Delta H &= n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \frac{10}{44} \int_{T_1}^{T_2} (7,0 + 7,1 \cdot 10^{-3}T - 1,86 \cdot 10^{-6}T^2) dT \\ &= \frac{10}{44} \left[7(39,41 - 304,1) + \frac{7,1}{2} \cdot 10^{-3}(394,1^2 - 304,1^2) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1,86}{3} \cdot 10^{-6}(394,1^3 - 304,1^3) \right] = \frac{10}{44} [63 + 223 - 20,5] = 60,34 \text{ cal} = \\ &= 252,6 \text{ J}. \end{aligned}$$

Se știe că pentru un proces adiabatic $Q = 0$ așa că ecuația (11) se reduce la : $W = \Delta E$ sau pentru o variație mică de energie internă : $\delta W = dE$ care ne arată că lucrul de expansiune este efectuat pe seama energiei interne a sistemului, în timp ce lucrul

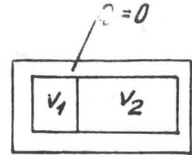
de comprimare este înmagazinat sub formă de energie internă.

Exemplu 9

Un gaz ideal ocupă volumul V_1 al unui container izolat adiabatic de volum $V_1 + V_2$. Incinta V_2 este vidată și apoi este înlăturată membrana de separație între cele două subincinte ale containerului și gazul este lăsat să se destindă în întregul volum. Dacă temperatura inițială a gazului a fost T , care este temperatura finală ?

Rezolvare

Procesul care are loc este un proces de expansiune adiabatică a unui gaz. Energia internă nu se modifică și deci nici temperatura, așa că temperatura finală este T .



Dacă parametrii normali asociați energiei interne sunt T și V și procesul adiabatic are loc într-un sistem gaz ideal rezultă :

$$\delta W = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{și cum} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \text{ gaz id.} = 0$$

$$\delta W = C_V dT \quad \text{și} \quad W = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (57)$$

Dacă intervalul de temperatură $T_1 - T_2$ este mic, se poate considera C_V constantă în acest interval și

$$W = C_V (T_2 - T_1) \quad (58)$$

Tinând seama de ecuația (49) conform căreia pentru un gaz ideal $C_P - C_V = R$ și dacă se notează raportul

$$C_P / C_V = \gamma \quad (59)$$

atunci ecuația (58) se scrie :

$$W = \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (60)$$

deoarece :

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma ; \quad \frac{C_P}{C_V} - 1 = \gamma - 1 \quad \text{adică} \quad \frac{C_P - C_V}{C_V} = \gamma - 1 ;$$

dar $C_P - C_V$ se înlocuiește prin R :

$$\frac{R}{C_V} = \gamma - 1 \quad ; \quad \text{de unde} \quad C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (60')$$

Ecuția (60) permite calcularea lucrului într-un proces adiabatic.

Pentru a găsi ecuația procesului adiabatic se ia în considerare forma particulară a principiului I redată în ecuația (11') în care, dacă se introduce condiția de proces adiabatic quasistatic, se obține :

$$\delta Q = dE + PdV = 0 \quad \text{sau} \quad dE = -PdV \quad (61)$$

$$\text{sau} \quad C_V dT = -PdV \quad (62)$$

expresie care arată că, pentru gaze ideale, destinderea adiabatică este însoțită de scădere de temperatură în timp ce comprimarea adiabatică dă o creștere de temperatură.

Înlocuind P din ecuația de stare scrisă pentru 1 mol $PV = RT$ se obține :

$$C_V dT = - \frac{RT}{V} dV \quad (63)$$

și cum $C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$ se obține ecuația :

$$\frac{R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0 \quad (64)$$

$$\text{sau} \quad d \ln T + (\gamma - 1) d \ln V = 0 \quad (65)$$

$$\text{adică} \quad TV^{\gamma-1} = \text{ct.}, \text{ sau } PV^{\gamma} = \text{ct. (Poisson)} \text{ sau } T^{\gamma}/P = \text{ct.} \quad (66)$$

Exemplu 10

Aerul și Heliul sunt supuse unor procese de comprimare adiabatică de la 1 atm la 10 atm, la 300 K. Să se calculeze temperaturile finale ale gazelor presupunând că ele sunt gaze ideale și că $\gamma_{\text{aer}} = 7/5$ și $\gamma_{\text{He}} = 5/3$.

Rezolvare

a) pentru aer, considerat ca un gaz biatomic cu $\gamma = 7/5$ ecuația adiabatică este $PV^{\gamma} = \text{ct}$ și din $PV = RT$ extragem V

$$P \cdot \left(\frac{RT}{P}\right)^{\gamma} = \text{ct.} \quad \frac{T^{\gamma}}{P^{\gamma-1}} = \text{ct} \text{ sau } \frac{T}{P^{(\gamma-1)/\gamma}} = \text{ct.}, \text{ ecuație care}$$

se aplică în condiții inițiale și finale

$$\frac{T_0}{P_0^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = \frac{T}{P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \quad \text{de unde}$$

$$T = T_0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 300 \text{ K} (10)^{\frac{2}{4}} = 5,810^2 \text{ K}$$

b) Pentru He

$$T = 300(10)^{2/5} = 7,5 \cdot 10^2 \text{ K}$$

Ecuatiile arată că într-o diagramă Clapeyron (P-V) panta curbei procesului adiabatic este mai mare decât a unui proces izoterm așa cum se vede din figura 2 (curbele AD și BC) și din

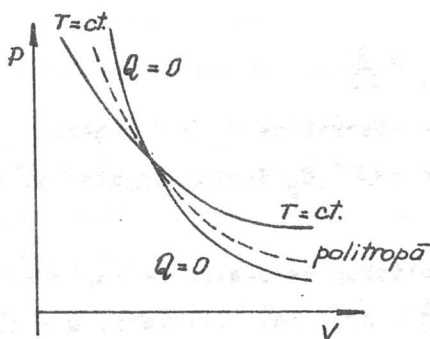


figura 3, proiecția în coordonate plane P-V. Într-adevăr pentru un proces izoterm ($T = ct$) ce are loc într-un gaz ideal $PV = ct$ sau diferențiala sa este zero, adică :

Fig. 3 Adiabata și izoterma pentru proces cvasistatic

$$PdV + VdP = 0 \text{ de unde}$$

$\left(\frac{dP}{dV}\right) = -\frac{P}{V}$. Pentru procesul adiabatic, ecuația care descrie comportamentul sistemului este $PV^{\gamma} = ct$; diferențiala sa este : $P\gamma V^{\gamma-1}dV + V^{\gamma}dP = 0$ din care $\left(\frac{dP}{dV}\right)_{Q=0} = -\frac{P\gamma V^{\gamma-1}}{V^{\gamma}} = -\gamma\frac{P}{V}$; deci panta adiabatei este de γ ori mai mare decât panta izotermei pentru $\gamma > 1$. În cazul în care γ variază cu temperatura demonstrația nu mai este corectă.

În cazul în care capacitatea calorică în transformarea sistemului se păstrează constantă și egală cu o valoare C_n , procesul se numește politrop și respectă ecuația adiabatică pentru un proces cvasistatic adică $PV^n = ct$ în care n , este indicele

politropiei și este egal cu :

$$n = \frac{C_p - C_n}{C_v - C_n} \quad (67)$$

În această ecuație se observă că dacă procesul este izoterm $C_n = \infty$ și $n = 1$ în timp ce pentru procesul adiabatic $n = \gamma = \frac{C_p}{C_v}$ și $C_n = 0$. În cazul gazului monoatomic, C_p și C_v sunt constante ; în procesul izocor $C_n = C_v$ și $n = \infty$ în timp ce în procesul izobar $C_n = C_p$ și $n = 0$.

Din ecuația (67) se extrage valoarea lui C_n :

$$nC_v - nC_n = C_p - C_n = \gamma C_v - C_n \quad (68)$$

de unde :

$$C_n = C_v \frac{n - \gamma}{n - 1} \quad (69)$$

Din această ecuație se observă că $C_n > 0$ pentru $n > 1$ și $n > \gamma$ în timp ce pentru $1 < n < \gamma$, C_n devine negativ și nu are sens.

În cazul procesului politrop se păstrează expresia (11') a principiului I în forma $\delta Q = dE + PdV$ respectiv $Q = \Delta E - W$, care explicitată devine :

$$Q = C_n \Delta T + \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1 - n} \quad (70)$$

2.4. Aplicații ale principiului I al termodinamicii.

2.4.1. Despre capacități calorice

Dacă considerăm un sistem care schimbă o cantitate de căldură infinitesimală, δQ , la valori ale parametrilor P sau V constante, limita raportului între δQ și creșterea de temperatură corespunzătoare se numește capacitate calorică, adică :

$$C_{v(\text{sau } P)} = \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{v(\text{sau } P)} \quad (71)$$

Capacitatea calorică s-a definit anterior ca :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad \text{și} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Raportată la unitatea de masă a sistemului se numește căldură specifică, iar raportată la 1 mol de substanță se numește capacitate calorică molară. Capacitatea calorică C_V sau C_P este o variabilă de stare a sistemului numai prin specificarea naturii procesului de schimb de căldură, adică la V constant sau la P constant, deoarece valoarea cantității δQ depinde de natura procesului. Pentru condiții izocore capacitatea calorică este C_V , pentru condiții izobare este C_P , pentru procese adiabactice $C_{Q=0} = 0$ iar pentru procese izoterme este $C_T = \infty$.

Unitățile de măsură pentru capacitatea calorică sunt : în SI se măsoară în $\text{J/Kg}\cdot\text{K}$ sau $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ iar ca unități tolerate se folosesc : $\text{Kcal/Kg}\cdot\text{K}$ sau $\text{cal/mol}\cdot\text{K}$.

În plus capacitatea calorică este o mărime extensivă (ca raport între o mărime extensivă și un parametru intensiv), este întotdeauna pozitivă și depinde de natura sistemului.

Cazul gazului perfect este deosebit de important. Astfel pe baza principiului mecanicii statistice clasice de echipartiție, energia internă se repartizează uniform pe cele f grade de libertate în cantități de : $E = f \frac{RT}{2}$, fiind independentă de volum, adică $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$.

Cum $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ înseamnă că

$$C_V = f \cdot \frac{R}{2} \quad (72)$$

Pentru gazul monoatomic care posedă doar grade de libertate de translație $C_V = 3 \cdot \frac{R}{2}$ și dacă R se exprimă în unitatea tolerată $R = 1,987 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$, atunci $C_V = 3 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$.

În cazul gazelor poliatomice intervin, alături de gradele de libertate de translație, cele de rotație și vibrație, pentru

fiecare grad de libertate adăugându-se $\frac{1}{2} R$ conform principiului echipartiției energiei.

Capacitatea calorică la presiune constantă se calculează din relația Mayer și anume : $C_p = C_v + R = 3 \text{ cal/mol, K} + 2 \text{ cal/mol, K} = 5 \text{ cal/mol, K}$, pentru gazul monoatomic.

Trebuie remarcat că numai la gaze se obțin valori experimentale C_p și C_v ; la celelalte stări de agregare se determină experimental C_p iar C_v se calculează cu ecuația generală (45). O mărime de asemenea importantă în diferite calcule termodinamice este raportul $\gamma = C_p/C_v > 1$. Valorile aproximative ale capacității calorice ale gazelor precum și raportul γ , definit anterior din ecuația (60') ca : $\gamma = 1 + \frac{R}{C_v}$ se regăsesc în tabelul 4 (valorile sunt calculate după principiul echipartiției energiei).

Tabel 4 Capacități molare la gaze

Gaz	f			C_v (cal/mol, K)	C_p (cal/mol, K)	γ
	tr.	r	r			
monoatomic	3	-	-	3	5	1,67
biatomic	3	2	2	5	7	1,40
triatomic				6...7	8	1,33
poliatomice					8	1,30

În tabelul 5 sunt prezentate valori experimentale pentru câteva gaze.

Tabel 5 Valorile capacităților calorice pentru gaze la 25°C

Gaz	C_v (cal/mol, K)	C_p (cal/mol, K)	
H ₂	4,884	6,871	1,40
He	3,017	5,004	1,60
CO ₂	6,860	8,890	1,20
NH ₃	6,700	8,770	1,31
C ₂ H ₄	8,190	10,230	1,23

După cum se observă datele experimentale ale capacităților calorice sunt mai mari sau mai mici decât cele obținute aplicând principiul echipartiției energiei.

Valori mult mai apropiate de cele experimentale se obțin aplicând principiile mecanice statistice cuantice, care permit calcularea energiei interne cu ecuația :

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (73)$$

iar a capacității calorice cu ecuația :

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \right] \quad (74)$$

în care funcția de partiție $Z = Z_{tr} \cdot Z_v \cdot Z_r \cdot Z_e \cdot Z_n$, iar contribuțiile individuale ale funcțiilor de partiție de translație, rotație, vibrație, etc., vor fi discutate și calculate în capitolul de termodinamică statistică.

Uneori lipsa unor valori moleculare împiedică obținerea capacităților calorice prin metode statistice, motiv pentru care, dacă există suficiente date experimentale, se pot obține ecuații empirice, de obicei dezvoltări polinomiale, care descriu destul de bine variația capacității calorice cu temperatura. Acestea, de obicei, sunt de forma :

$$C_V = a + bT + cT^2 + \dots \quad (75)$$

Un astfel de tip de ecuație este prezentat în ANEXA B.

După cum se observă capacitatea calorică a gazului perfect este funcție numai de temperatură ; capacitatea calorică a gazelor reale depinde și de presiune (respectiv volum). Această dependență se stabilește în cadrul prezentării ecuațiilor care derivă din variația funcțiilor termodinamice introduse de principiul II și este de forma :

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \right] = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right) \right] = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \quad (76)$$

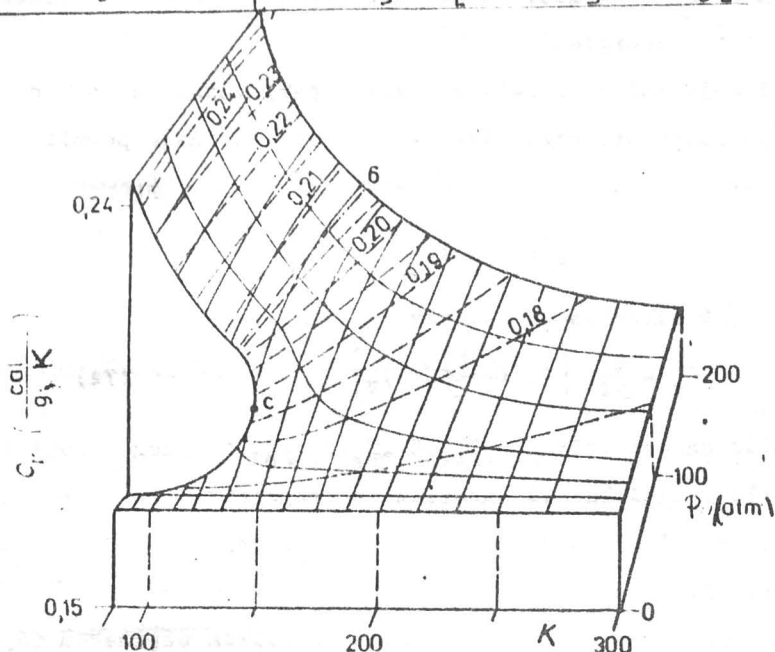


Fig. 4 Capacitatea calorică molară și specifică (C_v) a aerului.

Ecuția conduce la o soluție care se obține prin integrare și utilizarea unei anumite ecuații de stare

$$C_p - C_p^* = - \int_{P^*}^P T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (77)$$

Spre exemplu pentru o ecuație de stare de tip : $PV = RT + AP$ se obține : $C_p = C_p^* - T \frac{d^2 A}{dT^2} P$ sau pentru un gaz care respectă ecuația de stare Berthelot se obține : $C_p = C_p^* + \frac{81}{32} \cdot \frac{RT_c^3}{P_c} \cdot \frac{P}{T^3}$

Exemplu 11

a) Folosind primul principiu al termodinamicii să se arate că

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

b) Folosind rezultatul de mai sus și în plus expresia :

$$P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

să se calculeze $C_p - C_v$ pentru un gaz care respectă ecuația van der Waals și să se arate că la $P = \text{ct.}$ și pentru $V \rightarrow \infty$ se obține valoarea $C_p - C_v$ pentru un gaz ideal.

Rezolvare

a) Se pleacă de la expresia entalpiei $H = E + PV$ și se derivează în raport cu parametrii de stare T și P pe baza proprietății de diferențială totală exactă. În plus se consideră deci

$$V = V(T, P) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T dP + P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] + V dP$$

În condițiile în care $P = \text{ct.}$ se obține

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Se consideră că $E = E[T, V(T, P)]$ și atunci

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right]$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{așa că}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

b) $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ calculat din ecuația van der Waals este

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) = \frac{RT}{V-b}; \quad dP = \frac{R \cdot dT}{V-b}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ calculat din ecuația van der Waals este

$$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT \quad \text{pe care diferențîind-o la } P = \text{ct.} :$$

$$PdV - \frac{a}{V^2} dV + \frac{2ab}{V^3} dV = R dT$$

$$dV \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right] = R dT$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^3}(V-b)}$$

și de aici :

$$C_p - C_v = \frac{RT}{V-b} \cdot \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^3}(V-b)} = \frac{TR^2}{RT - \frac{2a}{V^3}(V-b)^2} =$$

$$= 1 - \frac{2a}{VRT} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2. \text{ Cînd } V \rightarrow \infty \quad C_p - C_v = R$$

Exemplu 12

Un mol de gaz, care respectă ecuația de stare van der Waals, are energia internă molară sub forma unei ecuații $E = CT - \frac{a}{V}$ în care a este constanta din ecuația van der Waals, V este volumul molar iar c o constantă oarecare. Să se calculeze C_p și C_v .

Rezolvare

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = c$$

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P =$$

$$= c + \left[P + \frac{a}{V^2}\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ se calculează din ecuația Van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

$$PV + \frac{a}{V} - Pb - \frac{ab}{V^2} = RT$$

$$P dV - \frac{a}{V^2} dV + \frac{2ab}{V^3} dV = R dT$$

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}}$$

și deci

$$C_p = c + \frac{R(P + \frac{a}{V^2})}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = c + \frac{R(P + \frac{a}{V^2})}{\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} =$$

$$= c + \frac{R\left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} + \frac{ab}{V^3}\right)}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^2} - \frac{2ab}{V^3}} = c + \frac{\frac{R^2 T}{V-b}}{\frac{RTV^3 - 2aV(V-b) + 2ab(V-b)}{V^3(V-b)}} =$$

$$= c + \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}$$

Pentru substanțe lichide, în cazul în care tabelele de constante nu pun la dispoziție valori, capacitatea calorică molară se poate aprecia cu regula lui Kopp : $C_p = \sum a.n$ în care a este o constantă caracteristică fiecărui atom iar n este numărul de atomi de o anumită specie. Constantele atomice, a , sunt prezentate în tabelul 6.

Tabel 6 Constante atomice Kopp pentru calcularea capacității calorice la lichide

	H	F	O	S	B	P	C	Si	celelalte elemente
a ($\frac{\text{cal}}{\text{mol},K}$)	4,3	7,00	6	7,4	4,7	7,4	2,8	5,8	8

O metodă, bazată pe același principiu al aditivității, pentru lichide organice, folosește contribuții de grupuri de atomi. Metoda a fost propusă de Johnson și Huang (1955) și este ceva mai exactă. Contribuții pe grupuri de atomi sunt indicate în tabel 7.

Tabel 7 Constante de grup pentru calcularea capacităților calorice la lichide

	CH ₃	CH ₂	CH	=CH- (alil)	-CO ₂ H	-CO ₂ -	-CO-	CN	-OH
a ($\frac{\text{cal}}{\text{mol},K}$)	9,9	6,3	5,4	5,4	19,1	14,5	14,7	13,9	11,0
	-NH ₂		Cl	-O-	H				
	15,2		8,6	8,4	3,5				

Exemplu 13

Să se calculeze capacitatea calorică, la presiune constantă, a cloroformului și a butirat de n-propil utilizând metoda constantelor atomice și metoda contribuțiilor de grup, și să se compare cu valorile experimentale de $C_p \text{CHCl}_3 = 28,2 \text{ cal/mol},K$ și $59,8 \text{ cal/mol},K$.

Rezolvare

1) pentru cloroform, CHCl_3 T

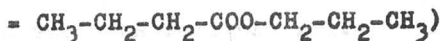
$$C_{p\text{CHCl}_3} = 2,8 + 4,3 + 3 \times 8 = 31,1 \text{ cal/mol},K$$

$Kopp$

$$C_{P_{\text{CHCl}_3}} = 5,4 + 3 \times 8,6 = 31,2 \text{ cal/mol, K}$$

JOHNSON

2) Pentru butiratul de n-propil $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}+\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} =$



$$C_{P_{\text{KOOP}}} = 2,8 \times 7 + 4,3 \times 14 + 6 = 85,8 \text{ cal/mol, K}$$

$$C_{P_{\text{JOHNSON}}} = 9,9 \times 2 + 6,3 \times 4 + 14,5 = 59,5 \text{ cal/mol, K}$$

Pentru amestecuri lichide regula de aditivitate a capacităților calorice se poate aplica numai în cazul în care entalpia de amestecare este mică sau nulă, deci practic pentru lichide organice nepolare și neasociate.

Variația cu temperatura a capacității calorice a lichidelor se poate reda, ca și la gaze, sub forma unor dezvoltări polinomiale.

Pentru calculul aproximativ al capacității calorice la solide se folosește regula Dulong-Petit, care stabilește că pentru cea mai mare parte a metalelor în stare solidă, capacitatea calorică atomică are valoare $C_p = 6,4 \text{ cal/atom g, K}$, valoare care corespunde unui model de rețea cristalină atomică, în care atomii, situați în nodurile rețelei, vibrează în jurul pozițiilor de echilibru și deci un atom gram de metal este echivalent cu 3 N oscilatori, mișcările de vibrație fiind reprezentate pe trei direcții. Conform principiului echipartiției energiei, fiecărui oscilator îi corespunde energia : o energie potențială $\frac{1}{2} kT$. Energia internă a acestui ansamblu de 3 N oscilatori este :

$$E = 3 N \left(\frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT \right) = 3RT \quad (78)$$

iar

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3R = 5,96 \text{ cal/atom g, K} \quad (79)$$

Exemplu 14

Să se definească capacitatea calorică și să se calculeze valoarea numerică (în J/K) pentru un bănuț de cupru, din parametrii cunoscuți, dacă $m = 3,2 \text{ g}$.

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

Numărul atomic al cuprului este 64 și un penny cântărește 3,2 g
adică conține $3,2/64 = 0,05$ atomi gram

$$C_V = n(3R) = 0,05(3 \cdot 8,314 \text{ J/atom}) = 1,247 \text{ J/K}$$

Pentru calculul capacității calorice molare se aplică
regula aditivității atomice cu contribuția de 6 cal/atom, K
cu excepția : O-4 ; C-1,8 și Si 3,8 .

Exemplu 15

Căldura specifică a marmurei poate fi 0,02 ; 0,2 ; 20 sau
2000 cal/g, K ?

Rezolvare

Principalul component al marmurei este CaCO_3 ; greutatea sa molecu-
lară este 100.

$$c_v = \frac{3R}{100} = 0,25 \text{ cal/g, K}$$

așa că cel mai bun răspuns este 0,2 cal/g, K.

Regula lui Dulong-Petit, regăsită prin folosirea principiu-
lui echipartiției energiei, nu poate prevedea variația capacității
calorice a solidelor cu temperatura.

Teoria Einstein-Planck permite obținerea variației capaci-
tății calorice cu temperatura, în domeniul temperaturilor mijlocii
și înalte, asimilând solidul de $3N$ oscilatori cu N atomi gram
de solid. Presupunând că cei N atomi gram au o aceeași frecvență
de vibrație, energia internă a N atomi gram de solid, se calculează
ca fiind :

$$E = 3NkT \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (80)$$

iar

$$C_V = 3R \frac{(h\nu/kT)^2 e^{h\nu/kT}}{[e^{h\nu/kT} - 1]^2} = \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} \quad (81)$$

funcțiile Einstein, $E(\Theta/T)$ cu $\Theta = h\nu/k$ fiind tabelate.

Teoria Einstein nu permite obținerea capacităților calorice corecte în domeniul temperaturilor scăzute.

Debye admite că atomii solidului execută vibrații complexe care pot fi tratate ca mișcări armonice cu frecvențe diferite. Astfel un solid cu N atomi este privit ca un sistem cu $3N$ oscilatori armonici cuplați cu $3N$ frecvențe diferite, variind între 0 și o limită superioară, γ_m , care se atinge atunci când lungimea de undă a oscilațiilor este de același ordin de mărime cu cel al distanței interatomice. În aceste ipoteze, Debye calculează pentru capacitatea calorică la volum constant o expresia de forma :

$$C_v = \frac{12}{5} R T^4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (82)$$

care se mai numește și legea cubului temperaturilor absolute-

În ecuația (82) $\Theta_D = \frac{h \gamma_m}{k}$ se numește temperatură caracteristică Debye, iar funcția Debye $D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$ este tabelată. Deși oferă o teorie privind variația capacității calorice cu temperatura, teoria Debye nu dă rezultatele cele mai bune pentru calculul acestora.

2.4.2. Efectul Joule-Thomson.

În celebra experiență, Guy-Lussac au demonstrat că expansiunea în vid a unui gaz perfect nu este însoțită de nici un efect termic, că deci, energia internă nu depinde de volumul gazului adică $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$, deci că între moleculele gazului ideal nu există forțe de interacțiune, acestea posedând numai energie cinetică de mișcare a moleculelor și a atomilor din molecule.

J. Joule și W. Thomson au stabilit (în așa numitul experiment Joule-Kelvin) experimental că expansiunea în vid a unui gaz real este însoțită de modificare de temperatura și au studiat cantitativ fenomenul între anii 1852-1862. Deci, expansiunea în vid a gazului real este însoțită de efect termic, care se datorește variației energiei potențiale a moleculelor,

datorită variației distanței între ele, deci gazele reale posedă și energia potențială de interacție intermoleculară pe lângă energia cinetică. Efectul Joule-Thomson aduce o dovadă certă asupra existenței forțelor intermoleculare în gazele reale și stă la baza procedurii de lichefiere a gazelor reale prin metoda detentei.

În experimentul Joule-Thomson, un gaz real este închis într-un cilindru izolat adiabatic, între un piston și o membrană poroasă rigidă. De cealaltă parte a membranei se găsește un alt piston, așa cum este schematizat în figura 5. Gazul se destinde adiabatic și ireversibil prin membrana poroasă de la presiunea P_1 și temperatura T_1 la presiunea P_2 ($P_2 < P_1$) și temperatura T_2 prin mișcarea simultană a celor două pistoane, deci în așa fel încât cele două presiuni inițiale din cele două incinte, P_1 și P_2 , să rămână constante.

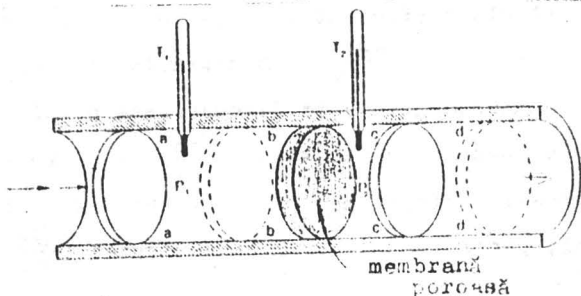


Fig. 5 Experimentul Joule-Thomson

La trecerea unui mol de gaz prin membrana poroasă, volumul gazului din stânga membranei scade cu V_1 , în timp ce în partea dreaptă crește cu V_2 . În același timp temperatura gazului scade de la T_1 la T_2 ; în acest proces se cedează gazului (deci gazul primește) un lucru mecanic $P_1 V_1$ în compartimentul 1, în timp ce în compartimentul 2, gazul cedează lucru mecanic $P_2 V_2$. Deci lucrul efectuat de gaz, ținând seama și de convenția de semn este $P_1 V_1 - P_2 V_2$ (dacă destinderea se face în vid $w = 0$). Cum procesul este adiabatic, înseamnă că :

$$Q = E_2 - E_1 + w = 0 \quad \text{sau} \quad (83)$$

$$E_2 - E_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (84)$$

$$E_1 + P_1 V_1 = E_2 + P_2 V_2 \quad (85)$$

adică $H_1 = H_2$ sau $dH = 0$ (86)

Deci procesul este izentalpic conform ecuației (86).

O măsură a scăderii de temperatură în acest proces este așa numitul coeficient Joule-Thomson, μ_{JT} . Valoarea acestui coeficient se calculează în modul următor ; ținând seama de ecuația (86) și de ecuația (38)

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + (h+V)dP = 0 \quad (87)$$

de unde

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{h+V}{C_P}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \cdot \frac{1}{C_P} \quad (88)$$

Pentru a calcula coeficientul Joule-Thomson din ecuația (88) trebuie găsită valoarea lui $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$. Demonstrația care urmează cuprinde două etape. În prima etapă se demonstrează o relație des folosită și anume că pentru un gaz ideal $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ în timp ce partea a doua, folosind relații ale principiului II, apreciază valoarea de calcul, pentru un gaz real, a derivatei $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ și deci a lui μ_{JT} .

Se știe că :

$H = E + PV$ deci diferențiala totală a lui H se scrie :

$$dH = dE + PdV + VdP \quad (89)$$

Se apelează la o ecuație de stare a gazului real explicitată în raport cu volumul de forma : $V = V(T,P)$, a cărei diferențială totală se scrie :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP, \text{ care introdusă în ecuația (89)}$$

conduce la :

$$dH = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] + P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] + VdP \quad (90)$$

din care se extrage valoarea lui $(\frac{\partial H}{\partial P})_T$ știind că $dH = (\frac{\partial H}{\partial T})_P dT + (\frac{\partial H}{\partial P})_T dP$

adică :

$$(\frac{\partial H}{\partial P})_T = (\frac{\partial E}{\partial V})_T \cdot (\frac{\partial V}{\partial P})_T + P(\frac{\partial V}{\partial P})_T + V \quad (91)$$

Din această expresie, valoarea lui $(\frac{\partial E}{\partial V})_T$ este :

$$(\frac{\partial E}{\partial V})_T = \frac{(\frac{\partial H}{\partial P})_T - P(\frac{\partial V}{\partial P})_T - V}{(\frac{\partial V}{\partial P})_T} = \frac{(\frac{\partial H}{\partial P})_T - V}{(\frac{\partial V}{\partial P})_T} - P = \frac{-\mu_{JT} C_p - V}{(\frac{\partial V}{\partial P})_T} - P \quad (92)$$

sau :

$$(\frac{\partial E}{\partial V})_T = - \left[\mu_{JT} \cdot C_p + V \right] \cdot (\frac{\partial P}{\partial V})_T - P \quad (93)$$

expresie utilizată pentru calcularea lui $(\frac{\partial E}{\partial V})_T$ a unui gaz real.

În cazul gazului perfect : $P = \frac{RT}{V}$; $dP = -\frac{RT}{V^2} dV$; $\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{V^2}$ și deci

$$(\frac{\partial E}{\partial V})_T = \frac{RT}{V^2} (\mu_{JT} C_p + V) - P = \frac{P}{V} \mu_{JT} + P - P \quad (94)$$

iar :

$$\lim_{P \rightarrow 0} (\frac{\partial E}{\partial V})_T = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{P}{V} \mu_{JT} C_p = 0 \quad (95)$$

Pentru a găsi valoarea lui $(\frac{\partial H}{\partial P})_T$ se apelează la ecuațiile principiului II care leagă variația de entropie de variația de entalpie prin ecuația :

$$dS = \frac{dH - VdP}{T} = \frac{1}{T} (\frac{\partial H}{\partial T})_P dT + \frac{1}{T} \left[(\frac{\partial H}{\partial P})_T - V \right] dP \quad (96)$$

Dacă considerăm oă parametrii asociați entropiei, S, sunt T și P

$$dS = (\frac{\partial S}{\partial T})_P dT + (\frac{\partial S}{\partial P})_T dP \quad (97)$$

Din ecuațiile (96) și (97) coeficienții lui dP trebuie să fie egali, adică :

$$(\frac{\partial S}{\partial P})_T = T \left[(\frac{\partial H}{\partial P})_T - V \right] \quad (98)$$

Valoarea $(\frac{\partial S}{\partial P})_T$ se înlocuiește cu egala sa dintr-o corelație de tip Maxwell și anume $(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ (99)

Deci valoarea lui $(\frac{\partial H}{\partial P})_T$ din ecuația (98) este :

$$(\frac{\partial H}{\partial P})_T = h + V = -T(\frac{\partial V}{\partial T})_P + V \quad (100)$$

Deci ecuația generală de calcul a coeficientului Joule-Thomson este:

$$\mu_{JT} = \frac{T(\frac{\partial V}{\partial T})_P - V}{C_P} = (\frac{dT}{dP})_V \quad (101)$$

Se observă imediat că pentru un gaz ideal $h = -V$ și $\mu_{JT} = 0$. Pentru un gaz real, coeficientul Joule-Thomson este diferit de zero și depinde de temperatură și presiune. La valori bine definite ale lui T și P el devine egal cu zero. Punctul de inversie al efectului Joule-Thomson corespunde la acele valori ale lui P și T pentru care semnul coeficientului μ_{JT} se schimbă. Expresia cea mai generală a lui μ_{JT} pentru o ecuație de stare $V=V(T,P)$ pentru care

Tabel 8 Valori ale coeficientului Joule-Thomson la 0°C și presiuni 1-10 atm.

	H ₂	O ₂	CO ₂
$\mu_{JT \text{ calculat}}$ (K/atm)	-0,017	0,29	0,73
$\mu_{JT \text{ experim.}}$	-0,03	0,31	1,30

$$(\frac{\partial V}{\partial T})_P = -(\frac{\partial P}{\partial T})_V / (\frac{\partial P}{\partial V})_T \quad (102)$$

este :

$$\mu_{JT} = \frac{-T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - V(\frac{\partial P}{\partial V})_T}{C_P (\frac{\partial P}{\partial V})_T} = (\frac{dT}{dP})_H \quad (103)$$

Temperatura de inversie, T_i , se poate calcula fie cu expresia

$$\Delta T = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T(\frac{\partial V}{\partial T})_P - V}{C_P} dP \quad (104)$$

folosind ecuația (101) sau cu expresia derivată din ecuația (103):

$$\Delta T = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{C_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} dP \quad (105)$$

condițiile matematice de inversie fiind :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{V}{T} \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V / \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{V}{T} \quad (106)$$

În condiții standard de temperatură, practic toate gazele prezintă un coeficient $\mu_{JT} > 0$, adică se răcesc prin detentă izentalpică exceptând He, Ne și H_2 pentru care s-a constatat o încălzire, ceea ce se explică prin diferența de interacțiune : astfel la $\mu_{JT} > 0$ corespunde o atracție intermoleculară în timp ce la $\mu_{JT} < 0$ o respingere.

De remarcat este faptul că cele mai multe gaze se răcesc prin detentă izentalpică și astfel prin operații ciclice sau continue este posibilă obținerea unor temperaturi scăzute, adică lichefierea gazelor. (de exemplu procedeul Linde de lichefiere a aerului sau procedeul Hampson).

Procedeul adiabatic ovasistatic de detentă a gazelor conduce la o scădere mai mare de temperatură și se aplică la răciră și lichefierea gazelor prin procedeul Claude. Dar instalațiile prezintă dificultăți tehnice constructive și întreținerea greoaie așa că sunt preferabile instalațiile bazate pe procedeul izoentalpic Joule-Thompson.

Exemplu 16

Să se calculeze temperatura de inversie, T_1 , pentru un gaz care ascultă de ecuația van der Waals.

Rezolvare

Ecuația van der Waals este : $\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$

Se calculează coeficientul Joule-Thomson, μ_{JT} cu ecuația :

$$\mu_{JT} = \frac{-T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

Derivatele $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ și $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ sunt :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \left[\text{din } \left(P + \frac{a}{V^2}\right) = \frac{R}{V-b} \text{ din care prin diferențiere} \right. \\ \left. (dP) = \frac{R}{V-b} (dT) \text{ deci } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \right]$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\left[\text{din } P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}; dP = -\frac{RT}{(V-b)^2} dV + \frac{2a}{V^3} dV \right]$$

Introducând aceste valori în ecuația de calcul a lui μ_{JT} avem :

$$\mu_{JT} = \frac{-\frac{RT}{V-b} - \frac{RTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \frac{-\frac{RT(V-b)}{(V-b)^2} + \frac{RTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \\ = \frac{\frac{RTb}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

Inversia efectului Joule-Thomson are loc când numărătorul expresiei de mai sus se anulează, adică :

$$\frac{RT_1 b}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^2}$$

de unde

$$T_1 = \frac{2a(V-b)^2}{RbV^2}$$

La presiuni mici, volumul V este foarte mare comparativ cu covolumul b , astfel că T_1 se poate calcula și cu expresia :

$$T_1 = \frac{2a}{Rb}$$

O soluție mai corectă pentru $\mu_{JT} = 0$ arată că la fiecare presiune există (într-un interval dat, bine precizat pentru fiecare gaz) două temperaturi de inversie între care $\mu_{JT} > 0$ (decă între care

gazul se răcește). Temperatura de inversie găsită în problema de mai sus corespunde temperaturii celei mai mici din cele două soluții posibile.

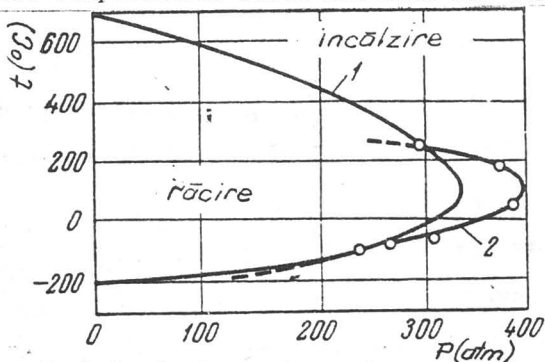


Fig. 6 Curbele de inversie pentru aer.
1. Curba de inversie folosind ecuația van der Waals
2. Curba de inversie cu datele lui Noell

În figura 6 este prezentată curba de inversie pentru aer calculată cu ecuația de stare van der Waals (1) și curba de inversie găsită experimental de Noell (2).

Calcularea coeficientului Joule-Thomson precum și desenarea curbei de inversie are deosebită importanță pentru tehnica de obținere a temperaturilor joase prin procesul de laminare a gazelor, deși refrigeratoarele moderne folosesc efectul mult mai mare al procesului de evaporare a unor substanțe de lucru ca spre exemplu clorofluorocarbon.

Astfel pentru hidrogen temperaturile superioare de inversie, la presiunile de 1 și 100 atm, sunt -73 și -92°C . În consecință, la temperatura camerei, laminarea hidrogenului conduce la încălzirea sa, adică la obținerea unui $\mu_{JT} < 0$. Deci, pentru ca hidrogenul să poată fi laminat, cu scădere de temperatură, este necesar să fie, inițial, răcit la o temperatură mai joasă de -100°C , răcire care de obicei se face cu aer lichid.

Deasemenea, valorile experimentale ale lui μ_{JT} și C_p permit calcularea entalpiei gazelor reale, o mărime importantă în calculele energetice ale instalațiilor prin care circulă gaze.

Ecuatia (104) se poate folosi pentru calculul acestei entalpii in modul urmator

$$\mu_{JT} \cdot C_P = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V = - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad (107)$$

Cum s-a definit ca $\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, diferența de entalpie între entalpia gazului perfect și a gazului real este :

$$H^* - H_P = \int_0^P \mu_{JT} C_P dP = \int_0^P [V - \alpha TV^0] dP \quad (108)$$

In plus valorile experimentale ale lui μ_{JT} și C_P permit evaluarea unor derivate importante ca $(\partial E / \partial P)_T$ sau $(\partial E / \partial V)_T$ pentru gaze reale folosind ecuații de stare corespunzătoare. Acest lucru se realizează dacă în ecuația (88) se substituie definiția entalpiei $H = E + PV$ și diferențiala sa : $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial PV}{\partial P} \right)_T$ și prin urmare :

$$\mu_{JT} = - \frac{1}{C_P} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial (PV)}{\partial P} \right)_T \right] \quad (109)$$

sau

$$\mu_{JT} = - \frac{1}{C_P} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial (PV)}{\partial P} \right)_T \right] \quad (110)$$

2.4.3. Mărimi molare parțiale

Mărimile molare parțiale se introduc pentru tratarea sistemelor reale formate din mai mulți componenți. In sistemele ideale proprietățile extensive ale întregului sistem se calculează aditiv din proprietățile componenților puri. In sistemele reale, din cauza existenței forțelor intermoleculare, proprietățile extensive ale întregului sistem se calculează, tot aditiv, dar in raport cu mărimile molare parțiale. Mărimile molare parțiale se aplică oricărei proprietăți extensive a unui sistem multicomponent ca spre exemplu : volum, capacitate calorică, energie Gibbs sau Helmholtz. Ele au deosebită importanță in studiul dependenței proprietăților extensive de compoziție la temperatură și presiune

constantă.

În acest capitol sunt definite mărimile molare parțiale, sunt derivate relațiile matematice care există între ele sau între ele și mărimea extensivă globală și sunt prezentate metodele teoretice și experimentale pentru determinarea lor.

Se consideră un sistem termodinamic deschis (are loc schimb de masă între sistem și mediul înconjurător sau compoziția se poate modifica în urma unei reacții chimice) format din i componente miscibile (deci sistemul este monofazic).

O proprietate extensivă oarecare, Y , este funcție de cantitatea de substanță din sistem, respectiv numărul de moli $n_1, n_2, \dots, n_i$ și de grupul de parametri de stare care caracterizează starea sistemului termodinamic de exemplu T și P ; deci $Y = Y(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)$.

La o anumită stare a sistemului, adică la valori stabilite ale lui P și T , variația elementară a mărimii extensive Y se scrie:

$$(dY)_{T,P} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1}\right)_{T,P} dn_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2}\right)_{T,P} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P} dn_i \quad (111)$$

Cantitatea $\left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i}$ este denumită mărime molară parțială a componentului i . Simbolul ei este $\bar{Y}_i$, așa că

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} \quad (112)$$

și se definește ca variația mărimii extensive, Y , a sistemului termodinamic, prin variația cu 1 mol a componentului i într-o cantitate suficient de mare de amestec pentru ca aceasta să nu-și modifice compoziția, la T și P constante.

Exemple de mărimi molare parțiale :

$$\begin{aligned} \bar{V}_i &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} & \bar{S}_i &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} \\ \bar{H}_i &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} & \bar{F}_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} \end{aligned}$$

Mărimea molară parțială este o proprietate a unui component particular, într-un amestec, aparținând unei singure faze.

Se mai poate defini ca :

$$\lim_{\Delta n_i \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Y}{\Delta n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \bar{Y}_i \quad (113)$$

iar corelația care se stabilește între variația mărimii extensive, Y , și mărimile molare parțiale conform ecuației (111) este :

$$(dY)_{T,P} = \bar{Y}_1 dn_1 + \bar{Y}_2 dn_2 + \dots = \sum_{i=1}^n \bar{Y}_i dn_i \quad (114)$$

Mărimile molare parțiale au următoarele proprietăți : pot fi pozitive sau negative, sunt mărimi intensive ca raport a două mărimi extensive : mărimea extensivă Y și numărul de moli, n_i ; sunt funcții omogene de ordinul zero în raport cu numărul de moli corespunzător teoremei Euler ; pot fi molare și specifice.

Teorema lui Euler se demonstrează plecând de la definiția funcției omogene și anume :

O funcție de un număr oarecare de variabile se definește ca fiind funcția omogenă de gradul m în raport cu aceste variabile dacă înmulțind variabilele cu o mărime oarecare k , funcția se înmulțește cu k^m . Spre exemplu, să considerăm o funcție, f , de trei variabile x , y și z . Conform definiției de mai sus :

$$f(kx, ky, kz) = k^m f(x, y, z) \quad (115)$$

Se derivează identitatea (115) în raport cu k și se obține:

$$x \frac{\partial f(kx, ky, kz)}{\partial (kx)} + y \frac{\partial f(kx, ky, kz)}{\partial (ky)} + z \frac{\partial f(kx, ky, kz)}{\partial (kz)} = mk^{m-1} f(x, y, z) \quad (116)$$

Dacă $k = 1$ se obține :

$$x \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} + y \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} + z \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} = mf(x, y, z) \quad (117)$$

care reprezintă teorema lui Euler și care se enunță în felul următor :

Suma produselor derivatelor parțiale ale unei funcții omogene prin variabilele respective este egală cu produsul dintre funcția dată și gradul de omogenitate.

În cazul în care gradul de omogenitate este zero, $m = 0$

$$f(kx, ky, kz) = f(x, y, z) \text{ și } x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + z \frac{\partial f}{\partial z} = 0 \quad (118)$$

așa cum este cazul tuturor funcțiilor intensive - ele sunt funcții omogene de ordinul zero în raport cu numărul de moli.

În cazul în care gradul de omogenitate este 1, $m = 1$

$$f(kx, ky, kz) = kf(x, y, z) \text{ și } x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + z \frac{\partial f}{\partial z} = f(x, y, z) \quad (119)$$

așa cum este cazul tuturor proprietăților extensive al sistemului ca volum, energia, entropia, etc care sunt funcții omogene de gradul 1 în raport cu numărul de moli, cu condiția ca acestea să fie exprimate ca mărimi specifice.

Deci, dacă se aplică teorema Euler unei mărimi extensive oarecare, Y , corespunzător ecuației (119) se găsește corelația între mărimea extensivă corespunzătoare și mărimile molare parțiale la T și $P = \text{ct.}$

$$Y = n_1 \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, \dots, n_i} + n_2 \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3, \dots, n_i} + \dots = \sum_{i=1}^n n_i \bar{y}_i \quad (120)$$

care se numește ecuația Gibbs pentru că a fost aplicată prima dată energiei libere Gibbs. Dacă ecuația se împarte cu numărul total de moli atunci :

$$\bar{Y} = \frac{Y}{\sum_{i=1}^n n_i} = \sum_{i=1}^n x_i \bar{y}_i \quad (121)$$

Diferențiala totală a funcției Y din ecuația (121) se scrie

$$dY_{T, P} = \sum_{i=1}^n x_i d\bar{y}_i + \sum_{i=1}^n \bar{y}_i dx_i \quad (122)$$

și dacă ținem seama de ecuația (114) se poate scrie că :

$$\sum_{i=1}^n x_i d\bar{y}_i = 0 \quad (123)$$

care este corelația ce se stabilește între mărimile molare parțiale și care se numește relația Gibbs-Duhem dacă Y este energia Gibbs.

Ecuația (123) este de fapt un caz special al unei ecuații mai generale care se obține în felul următor :

Diferențiala totală a funcției $Y = Y(T, P, n_i)$ este

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^n \bar{Y}_i dn_i \quad (124)$$

Din diferențierea ecuației Gibbs (120) se obține :

$$dY = \sum_{i=1}^n n_i d\bar{v}_i + \sum_{i=1}^n \bar{Y}_i dn_i, \quad (125)$$

care introdusă în ecuația (124) conduce la o ecuație generală de forma :

$$-\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT - \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^n n_i d\bar{Y}_i = 0 \quad (125)$$

2.4.3.1. Metode algebrice de determinare a mărimilor molare parțiale.

Mărimile molare parțiale nu sunt mărimi măsurabile direct experimental, dar se pot obține din mărimi măsurate experimental. Spre exemplu, se pot măsura volume sau capacități calorice ale unor cantități bine definite de soluție de compoziție bine cunoscută. Aceste date sunt apoi exprimate ca funcțiile unor mărimi intensive -ca volum specific, capacități calorice sau volum molar- în raport cu o variabilă de compoziție. Problema următoare este determinarea mărimilor molare parțiale din aceste funcții. Pentru aceasta, cantitățile inițiale intensive trebuie transformate în cantități extensive și apoi se poate utiliza metoda derivării.

Sunt posibile două metode generale : (1) mărimea extensivă să fie exprimată în funcție de numărul de moli de componenți și atunci se procedează la o simplă derivare ca în exemplul de mai jos :

$$V = aV_1 + b n_2 + c n_2^{3/2} = d n_2^2 \quad (126)$$

din care :

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} = b + 3/2 c n_2 + 2 n_2 \quad (127)$$

iar

$$\bar{V}_1 = \frac{V - n_2 \bar{V}_2}{n_1} = \frac{aV_1 + bn_2 + cn_2^{3/2} + dn_2^2 - bn_2^2}{n_1} \quad \frac{Cn_2^{3/2} - 2dn_2^2}{n_1}$$

$$\bar{V}_1 = \frac{aV_1 - \frac{1}{2} Cn_2^{3/2} - dn_2^2}{n_1} \quad (128)$$

Exemplu 17

Volumul soluției de NaCl la 25°C este dat funcție de numărul de moli de NaCl dizolvați prin ecuația (pentru 1000 g H₂O):
 $V(\text{ml}) = 1002,9 + 16,4 n + 2,5 n^2 - 1,2 n^3$. Volumul molar $\bar{V}_1$ al apei la 25°C este 18,069 ml/mol. Să se găsească valoarea volumelor molare parțiale ale apei și NaCl în soluție de molalitate $n = 1$.

Rezolvare

Prin definiție :

$$\bar{V}_{\text{NaCl}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} = 16,4 + 5n - 3,6 n^2 \Big|_{n=1} = 17,9 \text{ ml} \Big|_{\text{mol}}$$

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1002,9 + 16,4 n + 2,5 n^2 - 1,2 n^3 - 16,4 n - 5 n^2 + 3,6 n^3}{1000/18} =$$

$$= 18,05 \text{ ml/mol}$$

Metoda a (2-a) presupune că mărimile extensive sunt obținute ca funcții de mărimi intensive ca fracție molară, molaritate, molalitate. În acest caz se procedează inițial la derivarea expresiei în raport cu numărul de moli.

2.4.3.2. Metoda mărimilor molare aparente

Mărimile molare aparente au fost folosite prima dată pentru sisteme binare și în mod obișnuit sunt exprimate ca funcții de molalități. Aceste mărimi sunt utilizate în multe cazuri deoarece valorile lor sunt ușor de obținut experimental. În general cantitățile molar aparente, ϕ_Y , se definesc ca :

$$\phi_Y = \frac{Y - n_1 Y_1^0}{n_2} \quad (129)$$

în care Y_1^0 este mărimea molară a componentului 1 pur.

Astfel pentru volumul unui sistem binar se scrie :

$$\phi_V = \frac{V - n_1 V_1^0}{n_2} \quad (130)$$

de unde :

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 \phi_V \quad (131)$$

Volumele molare parțiale ale celor doi componenți se obțin prin derivare :

$$\bar{V}_1 = V_1^0 + n_2 \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad (132)$$

și

$$\bar{V}_2 = \phi_V + n_2 \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_2} \quad (133)$$

iar în funcție de molalitate sunt :

$$\bar{V}_1 = V_1^0 - \frac{M_1 m^2}{1000} \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial m} \right)_{T,P} \quad (134)$$

și

$$\bar{V}_2 = \phi_V - m \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial m} \right)_{T,P} \quad (135)$$

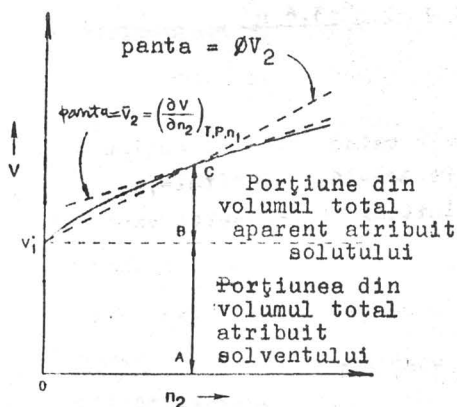


Fig. 7 Volumul molar aparent ϕ_V . Tangenta la curba volumului total, V , funcție de n_2 , în punctul C este mărimea molară parțială a componentului 2. Firește că atât proprietatea molară parțială cât și cea aparentă sunt funcții de concentrație.

În cazul extinderii noțiunii de volum molar aparent sistemelor multicomponente, apar două posibilități :

Dacă trebuie să folosim numărul total de moli de soluți

În figura 7 este ilustrat conceptul de volum molar aparent. În această figură, AB este porțiunea din volumul total AC corespunzător numărului n_2 de solut, care este atribuit solventului. BC este volumul aparent atribuit solutului.

Panta dreptei care trece prin punctul C și prin valoarea volumului molar al solventului, V_1^0 , reprezintă volumul molar aparent

pentru a determina cantitățile molare, atunci volumul molar aparent al tuturor solutelor se pot defini ca :

$$\phi_V = \frac{V - n_1 V_1^0}{\sum_{i=2}^n n_i} \quad (136)$$

În al doilea caz, putem considera o soluție care conține componentii într-un anumit raport fix al numărului de moli și modificarea de volum a soluției se datorește adăugării unui alt component. În acest caz, volumul molar aparent al solutului adăugat se definește ca :

$$\phi_V = \frac{V - V'}{n_k} \quad (137)$$

cu V' fiind notat volumul soluției inițiale, iar n numărul de moli al componentului k al solutului în soluție.

Exemplu 18

Să se calculeze volumul molar aparent al soluției de NaCl la 25°C pentru $m = 1$, dacă variația volumului total al soluției cu molalitatea este : $V(\text{ml}) = 1002,9 + 16,40 m + 2,5 m^2 - 1,2 m^3$ iar V_1^0 al apei la aceeași temperatură este $V_1^0 = 18,069 \text{ ml/mol}$.

Rezolvare

$$\begin{aligned} \phi_V &= \frac{V - n_1 V_1^0}{n_2} = \frac{1002,9 + 16,40 m + 2,5 m^2 - 1,2 m^3 - \frac{1000}{18,018} \cdot 18,069}{m} \\ &= \frac{0,0695 + 16,40m + 2,5 m^2 - 1,2 m^3}{m} = 16,40 + 2,5m - 1,2m^2 + \\ &+ \frac{0,0695}{m} = 17,769 \text{ ml/mol}. \end{aligned}$$

2.4.3.3. Metode grafice de determinare a mărimilor molare parțiale.

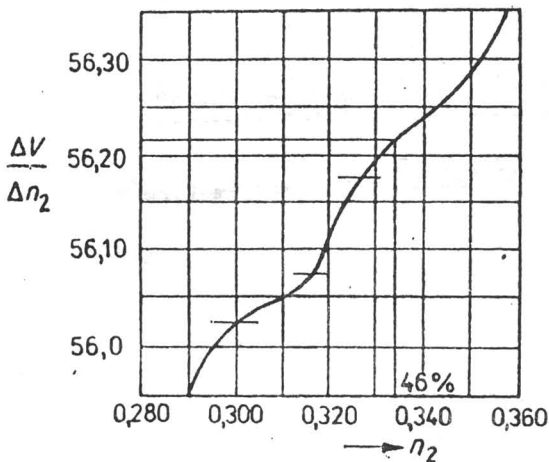
Există câteva metode grafice de determinare a mărimilor molare parțiale printre care :

- 1) în cazul în care se cunoaște variația grafică a $V_{\text{soluție}} = f(n_2)$ mărimea molară parțială a componentului 2 al unei soluții binare se obține prin derivarea grafică ca în exemplul care urmează.

Exemplu 19

Se cunosc următoarele date experimentale pentru sistemul $C_2H_5OH-H_2O$ la $25^\circ C$

conc. % în C_2H_5OH	$n_2 \left(\frac{\text{moli } C_2H_5OH}{1 \text{ mol } H_2O} \right)$	$V_{\text{sol}} \left(\frac{\text{ml}}{1 \text{ mol } H_2O} \right)$	$\Delta V / \Delta n_2$
42	0,283	33,362	59,96
43	0,295	34,024	56,03
44	0,307	34,710	56,07
45	0,320	35,423	56,18
46	0,333	36,163	56,25
47	0,347	36,932	56,33
48	0,361	37,731	



Să se calculeze volumul molar parțial, $\bar{V}_2$, la conc. de 46 %.

Rezolvare

Se calculează valorile din ultima coloană a tabelului de sus; se face reprezentarea lui $\Delta V / \Delta n_2 = f(n_2)$ ca în figura 8 și din reprezentare se extrage pentru concentrația 46 %, adică $n_2 = 0,333$ valoarea lui $\bar{V}_2 = 56,22 \text{ ml/mol}$.

Fig. 8 Reprezentarea grafică a variației volumului molar funcție de numărul de moli.

2) A doua metodă se bazează pe integrarea grafică a ecuației

Gibbs-Duhem scrisă în forma :

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (138)$$

Dacă se cunoaște $\bar{V}_1$ sau $\bar{V}_2$ exprimate ca o funcție de fracția molară, atunci cealaltă mărime molară parțială se poate determina prin integrare, adică :

$$\int d\bar{V}_1 = \int \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 = - \int \frac{x_2}{x_1} \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 \quad (139)$$

sau

$$\int d\bar{V}_2 = \int \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 = - \int \frac{x_1}{x_2} \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 \quad (140)$$

Prin efectuarea integralelor trebuie cunoscute sau limitele de integrare sau o constantă de integrare.

Astfel ecuația (139) se poate folosi în forma integrată :

$$\bar{V}_1 \Big|_{\frac{x_2}{x_1}} - \bar{V}_1 \Big|_{\frac{x_2}{x_1}=0} = - \int_0^{\frac{x_2}{x_1}} \frac{x_2}{x_1} d\bar{V}_2 \quad (141)$$

de unde :

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0 - \int_0^{\frac{x_2}{x_1}} \frac{x_2}{x_1} d\bar{V}_2 \quad (142)$$

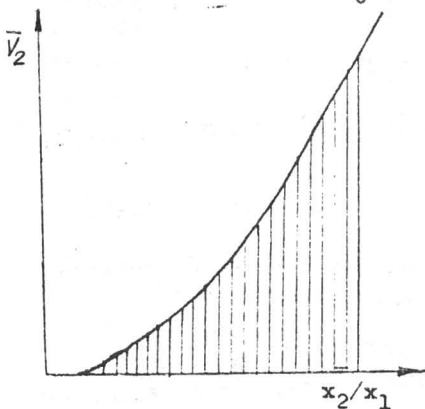
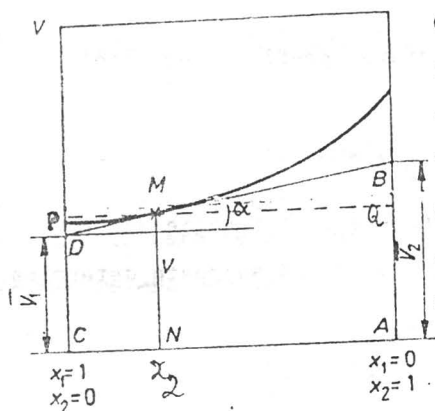


Fig. 9 Metoda grafică de determinare a mărimilor molare parțiale.

și dacă se cunoaște dependența grafică a lui $\bar{V}_2 = \bar{V}_2(x_2/x_1)$ partea a doua a ecuației (142) se apreciază ca o suprafață din reprezentarea grafică.

3) Cea de a treia metodă se numește metoda intersecțiilor sau metoda ordonatei la origină și a fost introdusă de Roozeboom.

În această metodă se reprezintă grafic volumul unui mol de soluție funcție de fracția molară a substanței dizolvate ca în figura 10.



Corespondență ecuației Gibbs, într-un sistem cu doi componenți, volumul total al soluției este :

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (143)$$

în timp ce volumul pentru 1 mol de soluție este

$$\tilde{V} = \frac{V}{n_1 + n_2} = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 \quad (144)$$

La o anumită valoare a fracției molare, x_2 corespunzătoare

Fig. 10 Determinarea mărimilor punctului N, se duce o tangentă molară parțială prin metoda intersecțiilor. la curba $\tilde{V} = f(x_2)$, care intersectează cele 2 axe ale ordonatelor în punctele D($x_2=0$) și B($x_2=1$)

Distanțele CD și AB delimitate de tangenta pe cele două ordonate reprezintă volumele molare parțiale, $\bar{V}_1$ respectiv $\bar{V}_2$ lucru care se poate demonstra astfel :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{V}}{\partial x_2} &= \frac{\partial}{\partial x_2} [(1-x_2)\bar{V}_1 + x_2\bar{V}_2] = (1-x_2) \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2} - \bar{V}_1 + \\ &+ x_2 \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2} + \bar{V}_2 \end{aligned} \quad (145)$$

Conform ecuației Gibbs-Duhem : $x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0$ și

$$x_1 \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2} = 0, \text{ așa că ecuația (145) devine :}$$

$$\frac{\partial \tilde{V}}{\partial x_2} = \bar{V}_2 - \bar{V}_1 \quad (146)$$

și asociată cu (144) formează un sistem, din care se calculează $\bar{V}_1$ și $\bar{V}_2$ ca :

$$\bar{V}_1 = \tilde{V} + x_1 \frac{\partial \tilde{V}}{\partial x_2} - \frac{\partial \tilde{V}}{\partial x_2} = \tilde{V} + \frac{\partial \tilde{V}}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial \tilde{V}}{\partial x_2} - \frac{\partial \tilde{V}}{\partial x_2} = \tilde{V} - x_2 \frac{\partial \tilde{V}}{\partial x_2}$$

$$\text{Din figura 10, } \bar{V}_1 = CP - PD \quad (147)$$

$$\text{și } \bar{V}_2 = \tilde{V} + x_1 \frac{\partial \tilde{V}}{\partial x_2} \quad (148)$$

care din figură înseamnă $\bar{V}_2 = AQ + BQ$.

Aceste metode sunt folosite fără nici o dificultate în calcularea mărimilor molare parțiale pentru soluții de gaze, lichide sau solide care nu prezintă regiuni de nemiscibilitate sau solubilitate limitată.

Un exemplu de utilizare practică a mărimilor molare parțiale îl oferă următorul calcul :

Exemplu 20

Să se calculeze cantitatea de apă necesară pentru a obține alcool etilic de concentrație 56 % (procente în greutate) prin diluarea a 10.000 dm³ alcool de concentrația 96 % (procente în greutate) precum și cantitatea de alcool etilic diluat obținută dacă se cunosc următoarele date : la 15°C, $\rho_{H_2O} = 0,9991 \text{ Kg/dm}^3$ și volumele molare parțiale ale componentilor în cele două soluții sunt :

	96 %	56 %
$\bar{V}_1(H_2O)(\text{ml/mol})$	14,61	17,11
$\bar{V}_2(C_2H_5OH)(\text{ml/mol})$	58,01	56,58

Rezolvare

1 dm³ de soluție de 96 % înseamnă, conform ecuației Gibbs, 1000 (ml) = $n_1 \times 14,61 + n_2 \times 58,01$.

În același timp, în soluția de concentrație 96 % raportul numărului de moli este $n_2/n_1 = 96/46 \text{ } 4/18 = 9,4$

Cele două ecuații formează sistemul :

$$\begin{cases} n_2/n_1 = 9,4 \\ 14,61 n_1 + 58,01 n_2 = 1000 \end{cases}$$

din care $n_2 = 16,8$ moli și $n_1 = 1,785$ moli de H₂O

Pentru soluția de concentrație 56 %, volumul V', după Gibbs este : $V' = n_1' \times 17,41 + 16,8 \times 56,58$ în care n_1' este noul număr de moli de apă.

Cum $n_2'/n_1' = 16,8/n_1' = 56/46 \text{ } 4/18 = 0,5$ înseamnă că $n_1' = 35,6$ moli de apă și prin urmare

$$V' = 1533 \text{ ml} = 1,533 \text{ dm}^3$$

Deci din 10.000 dm³ alcool 96 % se obțin 15330 dm³ alcool 96 % iar cantitatea de apă necesară este :

$$\Delta V_1 = \frac{dn_1 \cdot 18}{\rho} \cdot 10000 = \frac{(35,6 - 16,8) \cdot 18}{0,9991} \cdot 10000 = 5780 \text{ dm}^3$$

2.4.4. Termochimia soluțiilor.

Efecte termice în procese de diluare, dizolvare și amestecare.

Când se amestecă două sau mai multe lichide sau când se dizolvă gaze sau solide în lichide, efectele termice care însoțesc aceste procese pot atinge uneori valori considerabile.

Determinarea experimentală directă a acestor efecte termice folosește metode calorimetrice. Aceste efecte termice se pot însă și calcula din variația coeficienților de activitate cu temperatura ; dar erorile experimentale relativ mari cu care se determină coeficienții de activitate din variația acestora cu temperatura se reflectă în erori inadmisibile asupra efectelor termice implicate la formarea soluțiilor adică la dizolvarea, diluare, amestecare.

De obicei, căldura soluției se exprimă pe mol de substanță dizolvată, dar atunci când componenții sunt lichizi, efectul termic se exprimă în raport cu un mol de soluție.

Conform ecuației (120), entalpia soluției formată din n_1 moli de component 1 și n_2 moli de component 2, scrisă în raport cu mărimile molare parțiale este :

$$H = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 \quad (149)$$

firește că pe mol de soluție expresia devine :

$$\bar{H} = \frac{H}{\sum_{i=1}^n n_i} = x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2 \quad (150)$$

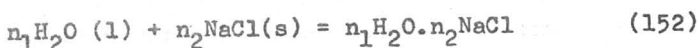
La formarea soluției din substanțele pure, variația de entalpie se calculează cu ecuația :

$$\Delta H = (n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2) - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0) \quad (151)$$

în care H_1^0 și H_2^0 sunt entalpiile substanțelor pure la T și P

ale soluției și în acest caz ΔH poartă denumirea de entalpie totală sau integrală de amestecare sau dizolvare.

Spre exemplu, în cazul dizolvării NaCl(s) în H_2O , ecuația de formare a soluției se scrie :



Dacă se notează cu H_1^0 și H_2^S entalpiile solventului și substanței dizolvate și cu $\bar{H}_1$ și $\bar{H}_2$ mărimile molare parțiale corespunzătoare din soluție, atunci, la $P = \text{ct.}$, variația infinitesimală de compoziție este însoțită de o variație de entalpie de forma :

$$dH = \bar{H}_1 dn_1 + \bar{H}_2 dn_2 - H_1^0 dn_1 - H_2^S dn_2 \quad (153)$$

$$dH = (\bar{H}_1 - H_1^0) dn_1 + (\bar{H}_2 - H_2^S) dn_2 \quad (154)$$

sau în variație integrală de efect termic, ecuația (154) devine:

$$\Delta H = (\bar{H}_1 - H_1^0) n_1 + (\bar{H}_2 - H_2^S) n_2 \quad (155)$$

$$\frac{\Delta H}{n_2} = \Delta^i H_{\text{diz}} = \frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1 - H_1^0) + (\bar{H}_2 - H_2^S) \quad (156)$$

Mărima $\Delta^i H_{\text{diz}}$ se numește căldură integrală de dizolvare și reprezintă cantitatea de căldură implicată de dizolvarea unui mol de substanță solidă într-o anumită cantitate de solvent, pentru a se ajunge la o anumită concentrație a soluției. Căldura integrală de dizolvare $\Delta^i H_{\text{diz}}$, este o mărime intensivă (ca raport a două mărimi extensive) poate fi pozitivă (efect endoterm) sau negativă (efect exoterm) și depinde de concentrație și în unele cazuri de condițiile de temperatură și presiune.

La diluție extremă, când $n_1 \rightarrow \infty$, $n_2 \rightarrow 0$; $\lim_{n_2 \rightarrow 0} \bar{H}_1 = H_1^0$; $\lim_{n_2 \rightarrow 0} \bar{H}_2 = H_2^0$ și atunci :

$$\lim_{n_2 \rightarrow 0} \Delta^i H_{\text{diz}} = \Delta^i H_{\text{diz}}^0 = H_2^0 - H_2^S \quad (157)$$

care se numește căldură primă de dizolvare (sau căldură standard de dizolvare) și reprezintă efectul termic care apare la dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate foarte mare de

solvent încât să rezulte o soluție infinit diluată.

La cealaltă extremă, la saturație, efectul termic care apare la dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate de solvent pentru formarea unei soluții saturate se numește căldură totală de dizolvare sau căldură totală de dizolvare la saturare și este :

$$\Delta_{\text{diz}}^{i\text{H}^{\text{sat}}} = \bar{H}_2^{\text{sat}} - H_2^s \quad (158)$$

Prin derivarea ecuației (155) în raport cu numărul de moli de solvent sau substanță dizolvată se obțin călduri diferențiale de diluare respectiv de dizolvare :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \bar{H}_1 - H_1^0 = \Delta_{\text{dil}}^d H \quad (159)$$

și reprezintă efectul termic care însoțește diluarea unei cantități mari de soluție cu un mol de solvent, astfel încât concentrația soluției să rămână neschimbată, și de asemenea :

$$\Delta_{\text{diz}}^d H = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \bar{H}_2 - H_2^s \quad (160)$$

și reprezintă cantitatea de căldură care se obține atunci când se adaugă un mol de substanță unei cantități mari de soluție în așa fel încât concentrația acesteia să rămână neschimbată.

Căldurile diferențiale sunt mărimi intensive, pot fi exoterme sau endoterme, sunt mici ca valoare și variază cu concentrația.

Astfel la diluție infinită : $\Delta_{\text{diz}}^d H^0 = \Delta_{\text{diz}}^{iH^0}$, în timp ce la saturație

$$\Delta_{\text{diz}}^{d\text{H}^{\text{sat}}} = \bar{H}_2^{\text{sat}} - H_2^s \quad (161)$$

se cheamă căldură ultimă de saturare și reprezintă cantitatea de căldură obținută la dizolvarea unui mol de substanță solidă într-o soluție subsaturată care conține un mol de substanță solidă, pentru a se obține o soluție saturată. Această mărime se determină în lucrările de laborator "Variația solubilității cu temperatura."

Aceste călduri diferențiale nu pot fi obținute experimental prin metode calorimetrice și, de obicei, sunt calculate din călduri integrale. Spre exemplu, căldura diferențială de diluare se poate obține prin simpla derivare a căldurii integrale de dizolvare.

Exemplu 21

H. Thomsen a obținut pentru căldura de dizolvare a $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în n_1 moli de apă următoarea expresie :

$$Q_{n_1} = 800 - 5023 \frac{n_1 - 10}{n_1 + 11,24} \text{ cal}$$

Să se calculeze : a) căldura diferențială de diluare în 6 moli de apă, precum și b) căldura diferențială de dizolvare pentru $n_2=1$.

Rezolvare

$$\text{a) } \Delta^d_{H_{\text{dil}}} = \left(\frac{\partial Q_{n_1}}{\partial n_1} \right)_{T,P} = -5023 \frac{21,24}{(n_1 + 11,24)^2} = -358,9 \text{ cal/mol.}$$

$$\text{b) } \Delta^d_{H_{\text{diz}}} = Q_{n_1} - n_1 \Delta^d_{H_{\text{dil}}} = 800 - \frac{5023(n_1 - 10)}{(n_1 + 11,24)} + \frac{5023 \cdot n_1 \cdot 21,24}{(n_1 + 11,24)^2} =$$

$$= 800 + 1165,4 + 2153,7 = 4119,1 \text{ cal}$$

Dacă înlocuim ecuațiile (159) și (160) în (155) sau (156) se obține :

$$\Delta^i_{H_{\text{diz}}} = \frac{n_1}{n_2} \Delta^d_{H_{\text{dil}}} + \Delta^d_{H_{\text{diz}}} \quad (162)$$

expresie care permite obținerea căldurilor diferențiale prin derivare fie în raport cu n_1 , n_2 sau n_1/n_2 .

Astfel prin derivarea expresiei (162) în raport cu n_1/n_2 se obține :

$$\frac{\partial \Delta^i_{H_{\text{diz}}}}{\partial \left(\frac{n_1}{n_2} \right)} = \bar{H}_1 - H_1^o + \frac{n_1}{n_2} \frac{\partial (\bar{H}_1 - H_1^o)}{\partial \left(\frac{n_1}{n_2} \right)} + \frac{\partial (\bar{H}_2 - H_2^o)}{\partial \left(\frac{n_1}{n_2} \right)} \quad (163)$$

Cum conform ecuației Gibbs-Duhem suma ultimilor doi termeni este zero, rezultă :

$$\frac{\partial \Delta^i_{H_{diz}}}{\partial \left(\frac{n_1}{n_2}\right)} = \Delta^d_{H_{dil}} \quad (164)$$

Dacă se cunoaște dependența analitică sau grafică a lui $\Delta^i_{H_{diz}}$ de raportul n_1/n_2 , atunci derivata, respectiv tangenta într-un punct de o anumită valoare a raportului n_1/n_2 , reprezintă valoarea căldurii diferențiale de diluare.

Dacă ecuația (162) se derivatează în raport cu n_2 se obține:

$$\left(\frac{\partial \Delta^i_{H_{diz}}}{\partial n_2}\right)_{n_1} = -\frac{n_1}{n_2^2} (\bar{H}_2^i - H_1^0) = -\frac{n_1}{n_2^2} \Delta^d_{H_{dil}} \quad (165)$$

Se înmulțește expresia cu n_2 :

$$n_2 \left(\frac{\partial \Delta^i_{H_{diz}}}{\partial n_2}\right)_{n_1} = -\frac{n_1}{n_2} \Delta^d_{H_{dil}} \quad (166)$$

și se înlocuiește în ecuația (162), așa că se obține:

$$\Delta^i_{H_{diz}} = -n_2 \left(\frac{\partial \Delta^i_{H_{diz}}}{\partial n_2}\right)_{n_1} + \Delta^d_{H_{dil}} \quad (167)$$

din care:

$$\Delta^d_{H_{diz}} = \Delta^i_{H_{diz}} + n_2 \left(\frac{\partial \Delta^i_{H_{diz}}}{\partial n_2}\right)_{n_1} \quad (168)$$

Dacă ecuația (162) se diferențiază în raport cu n_1 la $n_2 = \text{ct.}$ se obține:

$$d \Delta^i_{H_{diz}} = \frac{1}{n_2} \Delta^d_{H_{dil}} dn_1 \quad (169)$$

care integrată între o valoare curentă n_1 și diluție infinită

$n_1 = \infty$ conduce la

$$\int_{n_1}^{\infty} d \Delta^i_{H_{diz}} = \frac{1}{n_2} \int_{n_1}^{\infty} \Delta^d_{H_{dil}} dn_1 \quad (170)$$

adică

$$\Delta^i_{H_{diz}} - \Delta^i_{H_{diz}} = \Delta^i_{H_{dil}} \quad (171)$$

sau:

$$\Delta^i_{H_{diz}} = \Delta^i_{H_{diz}} + \Delta^i_{H_{dil}} \quad (172)$$

care arată că în cazul diluării la diluție infinită a unei soluții de concentrație dată, efectul termic este suma efectelor integrale de diluare și dizolvare.

Exemplu 22

O soluție saturată de NaNO_3 conține 1 mol de NaNO_3 la 5,45 moli H_2O la 18°C ; căldura de dizolvare a unui mol de NaNO_3 în 6 moli de H_2O este $\Delta^i H_{\text{diz}} = 2934$ cal la aceeași temperatură; căldura de diluare până la n moli de H_2O (căldura integrală de diluare) se poate calcula cu ecuația empirică:

$$\Delta^i H_{\text{dil}} = \frac{4700(n_1 - 6)}{2n_1 + 28,96} \text{ cal/mol NaNO}_3$$

Să se calculeze: a) căldura integrală de diluare infinită, b) căldura integrală corespunzătoare soluției saturate; c) căldura diferențială de diluare; d) căldura diferențială de dizolvare.

Rezolvare

a) Căldura integrală de diluare infinită este suma căldurii de dizolvare a unui mol de NaNO_3 în 6 moli de H_2O și a căldurii de diluare de la 6 moli de H_2O la $n_1 = \infty$ moli H_2O , deci

$$\begin{aligned} \Delta^i H_{\text{dil}}^{\circ} (\text{diluție infinită}) &= \Delta^i H_{\text{diz}} + \Delta^i H_{\text{dil}} = 2934 + \frac{4700}{2 + \frac{28,96}{\infty}} = \\ &= 5284 \text{ cal/mol NaNO}_3 \end{aligned}$$

b) Căldura integrală de dizolvare la saturarea se compune din căldura de dizolvare în 6 moli de H_2O la care se adaugă căldura de diluare la 5,45 moli H_2O .

$$\Delta H_{\text{diz}}^{\text{sat}} = \Delta^i H_{\text{diz}} + \Delta^i H_{\text{dil}} \Big|_{n=5} = 2934 + \frac{4700(5,45-6)}{10,9+28,96} = 2869 \text{ cal/mol NaNO}_3$$

efect care este endoterm.

Căldura diferențială de diluare, prin definiție, este:

$$\text{c) } \Delta^d H_{\text{dil}} = \left(\frac{\partial \Delta^i H_{\text{dil}}}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \bar{H}_1 - H_1^{\circ} = \frac{4700[(2n_1 + 28,96) - 2(n_1 - 6)]}{(2n_1 + 28,96)^2} =$$

$$= 4700 \frac{40,96}{(2n_1 + 28,96)^2} \text{ cal/mol NaNO}_3$$

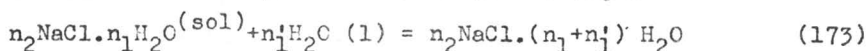
Pentru $n_1 = 5,45$ moli/l mol NaNO_3 (soluție saturată), căl-

dura diferențială de diluare este pozitivă $\Delta H_{dil}^{sat} = 121,2 \text{ cal/mol}$ (adică pentru un mol de apă adăugat la o cantitate infinit de mare de soluție saturată).

Căldura diferențială de dizolvare se calculează pe baza studierii efectelor termice de diluare.

Astfel, căldura integrală de diluare reprezintă cantitatea de căldură care se obține la adăosul unei cantități așa de mari de solvent (practic infinită) la o soluție de concentrație dată, care conține un mol de substanță dizolvată, pentru a se obține o soluție infinit diluată.

Un astfel de proces se redă prin ecuația :



$$\Delta H = (n_1 + n_1') \bar{H}_1^0 + n_2 \bar{H}_2^0 - n_1 \bar{H}_1 - n_2 \bar{H}_2 - n_1 \bar{H}_1^0$$

la diluție infinită : $\lim_{n_1 \rightarrow \infty} \bar{H}_1^0 = H_1^0$ și ecuația (173) devine :

$$\Delta H = n_1 (\bar{H}_1^0 - \bar{H}_1) + n_2 (\bar{H}_2^0 - \bar{H}_2) \quad (174)$$

și

$$\frac{\Delta H}{n_2} = \Delta^i H_{dil} = \frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1^0 - \bar{H}_1) + (\bar{H}_2^0 - \bar{H}_2) \quad (175)$$

$$= - \frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0) + (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0) \quad (176)$$

în care $\bar{H}_1^0$ și $\bar{H}_2^0$ sunt mărimile parțiale în soluții infinit diluate.

Căldura integrală de diluare este o mărime intensivă, pozitivă sau negativă și variază cu concentrația

$$\left(\frac{\partial \Delta^i H_{dil}}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \frac{n_1}{n_2^2} (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0) - \frac{n_1}{n_2} \frac{\partial (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0)}{\partial n_2} - \frac{\partial (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0)}{\partial n_2}$$

ultimii doi termeni (conform ecuației Gibbs-Duhem) însumăți dau zero, așa că :

$$\left(\frac{\partial \Delta^i H_{dil}}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \frac{n_1}{n_2^2} (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0) \quad \left| \times (-n_2) \right. \quad (178)$$

$$-n_2 \left(\frac{\partial \Delta^i_{H_{dil}}}{\partial n_2} \right)_{n_1} = -\frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0) \quad (179)$$

care se înlocuiește în ecuația (176) și se obține :

$$\Delta^i_{H_{dil}} = -n_2 \left(\frac{\partial \Delta^i_{H_{dil}}}{\partial n_2} \right)_{n_1} + (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0) \quad (180)$$

asa că :

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0 = \Delta^d_{H_{diz}} = -\Delta^i_{H_{dil}} - n_2 \left(\frac{\partial \Delta^i_{H_{dil}}}{\partial n_2} \right)_{n_1} \quad (181)$$

d) Pentru rezolvarea ultimului punct din exemplul de mai sus (22)

se introduce o notație particulară și anume se notează cu n_2

numărul de moli de sare pe mol de apă, adică $n_2 = 1/n_1$ și

deci $dn_2 = -dn_1$, așa că :

$$\begin{aligned} \Delta^d_{H_{diz}} &= -\Delta^i_{H_{dil}} + \frac{1}{n_1} \left(\frac{\partial \Delta^i_{H_{dil}}}{\partial n_1} \right)_{n_2} \\ &= -\frac{4700(n-6)}{2n_1+28,96} + \frac{1}{n_1} \left[\frac{4700 \times 40,96}{(2n_1+28,96)^2} \right] \end{aligned}$$

Pentru o soluție saturată $n_1 = 5,45$ moli H_2O deci

$$\Delta^d_{H_{diz}} = 64,85 + 22,23 = 87,08 \text{ cal/mol NaNO}_3, \text{ deci efect endoterm.}$$

Așa cum s-a observat, când o soluție trece de la o concentrație la alta prin adăugarea de solvent, efectul termic se măsoară prin căldura totală sau integrală de diluare ; când se adaugă o anumită cantitate de substanța dizolvată, variația de entalpie se măsoară prin căldura totală sau integrală de dizolvare. În ambele cazuri, efectele termice se pot calcula cunoscând valorile entalpiei totale de amestecare pentru cele două stări ale soluției, datorită proprietății de funcție de stare a entalpiei, adică :

$$\Delta H_{am} = H_f - H_i \quad (182)$$

în care $H_f = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 + \dots n_i \bar{H}_i$ și $H_i = nH_1 + n_2 H_2 + \dots n_i H_i$

asa că (182) devine :

$$\Delta H_{\text{am}} = \sum_{i=1}^n n_i \bar{H}_i - \sum_{i=1}^n n_i H_i = \sum_{i=1}^n n_i (\bar{H}_i - H_i) \quad (183)$$

și dacă se exprimă pe mol de soluție, atunci :

$$\tilde{H}_{\text{am}} = \frac{\Delta H_{\text{am}}}{\sum_{i=1}^n n_i} = \sum_i x_i (\bar{H}_i - H_i) \quad (184)$$

Mărimea $\tilde{H}_{\text{am}}$ se poate obține calorimetric; mărimile relative

$\bar{H}_i - H_i$ se pot obține prin metoda intersecțiilor sau prin metoda entalpiilor molare parțiale relative (pentru că valorile absolute ale entalpiilor componentelor unei soluții nu pot fi determinate). Aceste entalpii molare parțiale relative se definesc în raport cu stările standard ale convenției simetrice și asimetrice, astfel :

În cazul în care starea de referință este lichidul pur la T și P de lucru a soluției se definesc, în convenția asimetrică, L_1 și L_2

$$L_1 = \bar{H}_1 - H_1^{\circ} \quad \text{și} \quad L_2 = \bar{H}_2 - H_2^{\circ} \quad (185)$$

iar în convenția asimetrică :

$$L_1 = \bar{H}_1 - H_1^{\circ} \quad \text{pentru solvent și} \quad L_2 = \bar{H}_2 - \bar{H}_2^{\circ} \quad (186)$$

pentru substanța dizolvată, observând că $\bar{H}_2^{\circ} = \lim_{x_2 \rightarrow 1} H_2$, adică valoarea entalpiei molare parțiale a componentului 2 la diluție infinită ($x_2 \rightarrow 1$). Se poate scrie că : $L_2 = (\bar{H}_2 - H_2^{\circ}) - (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^{\circ})$ în care termenul al doilea a lui L_2 semnifică entalpia diferențială de dizolvare la diluție infinită. Deci, entalpia totală de dizolvare la formarea soluției din n_1 moli de component 1 amestecat cu n_2 moli de substanță dizolvată 2 este :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{am}} &= n_1 (\bar{H}_1 - H_1^{\circ}) + n_2 (\bar{H}_2 - H_2^{\circ}) = n_1 [(\bar{H}_1 - \bar{H}_1^{\circ}) - (H_1^{\circ} - \bar{H}_1^{\circ})] + \\ &+ n_2 [(\bar{H}_2 - \bar{H}_2^{\circ}) - (H_2^{\circ} - \bar{H}_2^{\circ})] = n_1 L_1 + n_2 (L_2 - L_2^{\circ}) \end{aligned} \quad (187)$$

deoarece : $L_1^{\circ} = H_1^{\circ} - \bar{H}_1^{\circ} = H_1^{\circ} - H_1^{\circ} = 0$

Exemplu 23

Utilizând datele din tabel, pentru o soluție de NaCl în H_2O la $25^\circ C$, să se calculeze : a) căldura integrală de dizolvare a unui mol de NaCl în 1000 g H_2O ; b) entalpia diferențială de dizolvare a unui mol de NaCl într-o cantitate infinită de soluție care conține un mol de NaCl (deci soluția finală are 2 moli de NaCl) și c) entalpia necesară concentrării soluției de $n_2=0,555$ la $n_2 = 1,11$ moli de substanță

Tabel Valori molare parțiale relative pentru soluție apoasă de NaCl la $25^\circ C$

n_2 (moli de NaCl la 100 g H_2O) (molalitate)	n_1/n_2	L_1 (cal/mol)	L_2 (cal/mol)
0		0	0
0,278	200	0,2	- 46
0,370	150	0,3	- 73
0,555	100	0,9	-142
0,793	70	2,4	-268
1,110	50	4,0	-363
1,632	34	7,3	-483
3,47	16	20,0	-783
6,12(sat)	9,04	11,5	-702
$L_2(n_2=\infty) = -1019$ cal (obținut prin extrapolare)			

Rezolvare

a) Căldura integrală de dizolvare a unui mol de NaCl în 1000 g H_2O corespunde procesului



Entalpia relativă a soluției este : $L = 55,51 L_1 + L_2$

Din tabel, prin interpolare pentru $n_2 = 1$, $L_1 = 3,5$ și

$L_2 = -330$ și deoarece L_1 pentru H_2O ca lichid pur este zero,

$L_2(n_2 = \infty) = -1019$ se obține :

$$\begin{aligned} \Delta H_{am} &= \Delta L = (n_1 L_1 + n_2 L_2)_{\text{final}} - [n_1 L_1(n_2=0) + n_2 L_2(n_2=\infty)]_{\text{inițial}} \\ &= [55,51 \cdot 3,5 - 330] - [0 - 1019] = 884 \text{ cal} \end{aligned}$$

b) Pentru calcularea entalpiei diferențiale de dizolvare a unui mol de NaCl într-o cantitate infinită de soluție de molalitate 1, se calculează :

$$\begin{aligned} \Delta H_{qm} &= \Delta L = (n_1 L_1 + 2 L_2)_{\text{final}} - [(n_1 L_1 + L_2) + L_2(n_2=\infty)]_{\text{inițial}} \\ &= L_2(n_2=1) - L_2(n_2=\infty) = -330 - (-1019) = 689 \text{ cal} \end{aligned}$$

c) Cantitatea de căldură necesară pentru concentrarea soluției de la molalitate 0,555 la molalitate 1,110 se calculează observând că soluția inițială de concentrație $n_2 = 0,555$ corespunde, din tabel, la un raport 100 adică soluție este $100 \text{ H}_2\text{O} + \text{NaCl}$. Entalpia relativă se calculează :

$$L = n_1 L_1 + n_2 L_2 = 100 \cdot 0,9 - 142 = -52 \text{ cal}$$

Soluția finală, de molalitate 1,110, corespunde, din tabel, la o soluție de forma : $50 \text{ H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ și are entalpia relativă :

$$L = 50 \cdot 4 - 363 = -163 \text{ cal}$$

Dacă adaptăm convenția simetrică, solventul pur corespunde stării de referință $L_1 = 0$ și :

$$\Delta H_{\text{am}} = \Delta L = -163 - (-52) = -111 \text{ cal pentru 1 mol de NaCl}$$

Deci procesul de concentrare este exoterm.

Exemplu 24

Căldura integrală de dizolvare a acidului clorhidric în apă la 18°C este reprezentată grafic în figura de mai jos. Să se calculeze căldura procesului de amestecare a 1000 g soluție 20 % HCl cu 1000 g soluție HCl 40 % la 18°C .

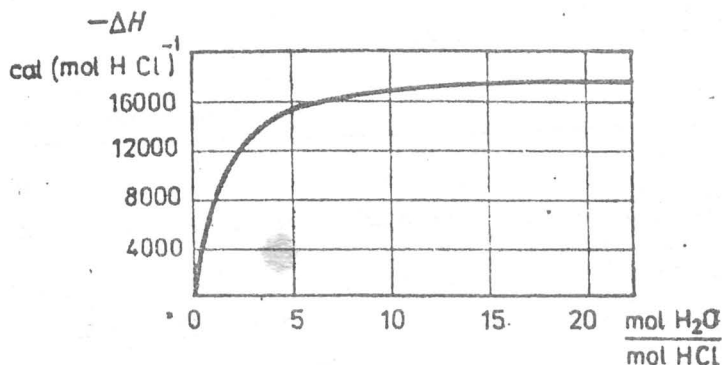


Fig. 10 Entalpia de dizolvare a HCl în apă la 18°C .

Rezolvare

Cantitatea de căldură implicată în procesul de amestecare a celor două soluții se calculează în câteva etape :

- a) soluția inițială conține $200/36,5 = 5,5$ moli de HCl și $800/18 = 44,5$ moli de H_2O și deci corespunde la un raport $n_1/n_2 = 8,1$ moli H_2O /moli HCl. Din grafic căldura integrală

de dizolvare este : $-16.000 \times 5,5 = -88.000$ cal.

b) soluția a doua conține 11 moli de HCl și 33,4 moli de apă, raportul $n_1/n_2 = 3,04$ moli H_2O /moli HCl și corespunde la o căldură integrală de dizolvare (extrasă din grafic) de $-13.400 \times 11 = -147.000$ cal.

c) soluția finală conține 16,5 moli HCl și 77,9 moli de H_2O deci raportul $n_1/n_2 = 4,6$ moli H_2O /moli HCl, deci efectul termic este $-14.700 \times 16,5 = -243.000$ cal.

d) procesul de amestecare schematizat prin :

1 Kg soluție 1 + 1 Kg soluție 2 = 2 Kg soluție finală, este însoțit de un efect termic de :

$\Delta H = -243.000 - (-88.000 - 147.000) = -8000$ cal, deci procesul este exoterm.

2.4.5. Termochimia.

Termochimia se ocupă cu calculul efectelor termice ale reacțiilor chimice, deci cu stabilirea bilanțului de energie. Cantitatea de căldură absorbită sau cedată de sistem se poate determina experimental calorimetric sau prin calcul pe baza cunoașterii proprietăților termodinamice ale sistemului.

Ecuațiile care leagă căldura schimbată în reacția chimică de entalpia sau energia sistemului este matematic stabilită prin expresia principiului I al termodinamicii.

$$\delta Q = dE + P dV = dH - VdP$$

Din cauza relației foarte apropiate între cantitatea de căldură care însoțește o reacție chimică și variațiile de energie sau entalpie care însoțesc schimbările de stare ce au loc în sistemul considerat, conceptul de termochimie s-a extins cuprinzând și studiul modificărilor de entalpie și energie pentru schimbări de stare termodinamică.

În cazul reacțiilor chimice, pe lângă variabilele de stare T, P, V , se introduce și o variabilă de transformare, adică o varia-

bilă chimică, adică gradul de avansare al reacției, λ , și atunci $E = E(T, V, \lambda)$ și $H = H(T, P, \lambda)$.

Dacă revedem ecuațiile (33) și (35)

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{T, \lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T, \lambda} + P\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T, P} d\lambda \quad (33)$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{T, \lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, \lambda} - V\right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T, P} d\lambda \quad (35)$$

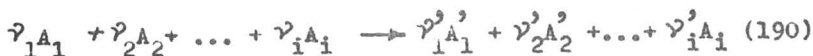
și dacă impunem că reacția chimică să se desfășoare la T și V constante sau T și P constante, atunci :

$$Q_V = \Delta E_{T, V} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T, V} = \sum_{i=1}^n \nu_i' (E_i') - \sum_{i=1}^n \nu_i (E_i) \quad (188)$$

respectiv :

$$Q_P = \Delta H_{T, P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T, P} = \sum_{i=1}^n \nu_i' (\bar{H}_i') - \sum_{i=1}^n \nu_i \bar{H}_i \quad (189)$$

considerând că reacția chimică se schematizează sub forma :



Ecuațiile (188) și (189) stabilesc că entalpia și energia internă se calculează în termochimie ca mărimi de bilanț, deci ca diferența între variația stoichiometrică a entalpiei sau energiei interne a produșilor de reacție și variația stoichiometrică a entalpiei sau energiei interne a reactanților.

Dacă ΔE sau $\Delta H > 0$, reacțiile sunt endoterme, iar în cazul când ΔE și $\Delta H < 0$ reacțiile sunt exoterme. În termochimie se lucrează numai cu variații de entalpie și energie internă exprimate în raport cu stări de referințe bine precizate; de asemenea se impune precizarea formei alotropice, polimorfe iar în cazul soluțiilor, a concentrației.

Relația între cele două călduri de reacție este :

$$\Delta H = \Delta E + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] \Delta V \quad (191)$$

iar în cazul gazelor ideale : $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ și $PV = \Delta \nu RT$; pentru gazele reale, ΔH și ΔE se corelează ținând seama de ecuațiile de stare ale gazelor, iar pentru reacții în faze condensate o

bunăaproximație folosită este : $\Delta H \approx \Delta E$. De cele mai multe ori căldurile de reacție se denumesc după tipul de reacție care se studiază adică reacția de ardere, de formare din elemente, de izomerizare, de hidrogenare, de polimerizare, de disociere, etc. În general entalpiile de reacție sunt de ordinul 10-100 kcal/mol, a reacția de combustie este de câteva sute de calorii (în special pentru substanțe organice) în timp ce entalpiile implicate în transformări de stare de agregare se regăsesc în intervalul 2-10 Kcal/mol.

Exemplu 25

Să se calculeze entalpia de ardere a etilenei la 300 K dacă valoarea căldurii de ardere în bomba calorimetrică, deci la volum constant, $\Delta E = -336,04$ kcal/mol.

Rezolvare

Reacția de ardere se scrie :



Se calculează $\Delta \mathcal{V}(g) = 2 - 1 - 3 = -2$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta \mathcal{V} RT = -336,04 + (-2) \cdot 1,987 \cdot 10^{-3} \cdot 300 = -337,23 \text{ kcal/mol}$$

Exemplu 26

pentru reacția : $Ag(s) + 1/2 I_2(s) = AgI(s)$ care are loc la 298 K $\Delta H = -14,9$ kcal/mol. Stiind că $V_{AgI} = 41,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{I_2} = 54,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ și $V_{Ag} = 10,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, să se arate că pentru această reacție, care are loc în faza condensată la $P = 1 \text{ atm}$ $\Delta H \approx \Delta E$.

Rezolvare

În general $\Delta H = \Delta E + P \Delta V$; de unde : $\Delta E = \Delta H - P \Delta V$

ΔV pentru reacția de mai sus este :

$$\Delta V = V_{AgI} - V_{Ag} - 1/2 V_{I_2} = 41,8 - 10,3 - \frac{1}{2} 54,4 = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$P \Delta V = 1 \text{ atm} \times 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \times \frac{1,987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}}{0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol} \cdot \text{K}} = 104,19 \text{ cal} = 0,104 \text{ kcal/mol}$$

deci

$$\Delta E = -14,9 - 0,1 = -15 \text{ kcal/mol} \quad \text{deci} \quad \Delta E \approx \Delta H$$

Legile termochimiei sunt în număr de trei : Legea Lavoisier-Laplace, legea Hess și legea Kirchoff.

Legea Lavoisier-Laplace este o lege axiomatică și arată că variația de entalpie care însoțește o reacție chimică care decurge într-un sens este egală și de semn contrar cu variația de entalpie care ar însoți reacția inversă. Spre exemplu variația de entalpie a reacției :

$\text{CO (g)} + 1/2 \text{ O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -67,65 \text{ kcal, în timp}$
 ce reacția de descompunere a CO_2 în CO și O_2 are valoarea +67,65 kcal.

Legea lui Hess a fost formulată în anul 1836 de Hess ca principiul stării inițiale și finale și se enunță în felul următor : variația de energie internă și entalpie a sistemului depinde numai de starea inițială și finală, fiind independentă de stările intermediare sau de mecanismul reacției. Justificarea este dată de caracterul energiei și entalpiei de a fi funcții de stare iar diferențialele lor - diferențiale totale exacte. Consecința imediată a legii Hess este că ecuațiile termochimice pot fi tratate ca ecuații algebrice.

Legea Hess are nenumărate aplicații : ea permite calcularea efectelor termice ale unor reacții care nu sunt accesibile măsurătorilor calorimetrice ca de exemplu : nu se poate determina căldura reacției de mai jos deoarece combustia decurge obișnuit până la CO_2 :

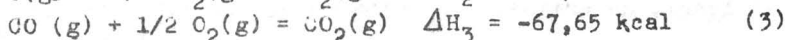
$\text{C (grafit)} + 1/2 \text{ O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}),$ și atunci se procedează ca în exemplul de mai jos.

exemplu 27

Să se calculeze entalpia de reacție : $\text{C}(\text{grafit}) + 1/2 \text{ O}(\text{g}) =$



cunoscând entalpiile următoarelor reacții :



Rezolvare

Se observă că $(1) = (2) - (3)$ deci

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3 = -94,20 - (-67,65) =$$

$$\Delta H_1 = -26,55 \text{ kcal.}$$

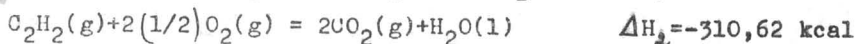
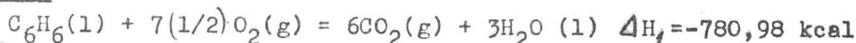
O altă aplicație a legii lui Hess se referă la calcularea entalpiilor de reacție din călduri de combustie. Metoda combustiei este intens folosită din două motive : primul este că arderea în oxigen, sau alte medii oxidante este o reacție comună pentru toate substanțele organice și procesul decurge până la sfârșit, deci este complet și unic ; al doilea motiv ar fi că tehnica de combustie a atins așa performanțe încât face posibilă obținerea căldurii de combustie cu o precizie de $\pm 0,02 \%$.

Exemplu 28

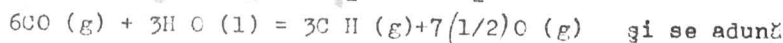
Să se calculeze căldura reacției :

$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) = 3 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ dacă entalpiile de ardere ale benzenului și acetilenei sunt : $-780,98 \text{ kcal}$ respectiv $-310,62 \text{ kcal}$

Rezolvare



Pentru a obține prima reacție se înmulțește reacția a treia cu -3 și se obține :

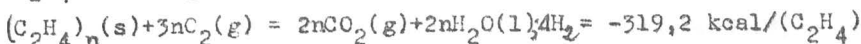
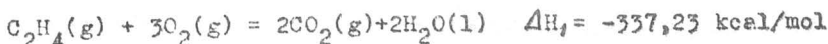


Efectele termice se tratează identic, adică :

$$\Delta H_x = \Delta H_1 - 3 \Delta H_2 = 150,88 \text{ kcal.}$$

Exemplu 29

Entalpia de ardere a etilenei (g) determinată în calorimetru de ardere pentru gaze este : $\Delta H_1 = -337,25 \text{ kcal/mol}$ iar a polietilenei, determinată în bomba calorimetrică este $\Delta H_2 = -319,2 \text{ kcal/(C}_2\text{H}_4\text{)}$. Să se calculeze entalpia de polimerizare.

Rezolvare

Reacția de polimerizare se scrie :



$$\Delta H_{\text{pol}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -18 \text{ kcal/mol}$$

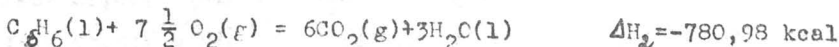
Legea lui Hess facilitează calcularea căldurilor de reacție din entalpii de formare.

Entalpia de formare se definește ca entalpia reacției de sinteză a substanței direct din elemente și se poate determina fie direct calorimetric, fie prin intermediul căldurilor de combustie.

Exemplu 30

Să se calculeze căldura de formare a benzenului

$6 \text{ C (grafit)} + 3 \text{ H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ dacă în urma combustiei participanților la această reacție s-au obținut următoarele entalpii de combustie



și

Rezolvare

Ecuatia de formare a benzenului se obține dacă se înmulțește cu (-1) ecuația a doua, cu 6 ecuația a treia și cu 3 ecuația a patra și apoi se adună.

Efectul termic corespunzător formării benzenului este :

$$\Delta H_F^\circ = 6 \Delta H_3 + 3 \Delta H_4 - \Delta H_{11} = 11,72 \text{ kcal.}$$

După cum se observă benzenul este un compus endotermic în timp ce dioxidul de carbon și apa sunt compuși exotermici.

În general o entalpie de reacție pentru o reacție schematizată prin ecuația (190) se calculează cu expresia :

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^n \nu_i' \bar{H}_i' - \sum_{i=1}^n \nu_i \bar{H}_i$$
 în care $\bar{H}_i'$ și $\bar{H}_i$ sunt entalpiile molare parțiale ale produșilor, respectiv reactanților. Direct, experimental se pot măsura numai variații de entalpie și dacă se aleg standarde convenabile expresia de mai sus se poate scrie în raport cu entalpiile de formare :

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^n \nu_i' \Delta H_{f,i}' - \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{f,i} \quad (192)$$

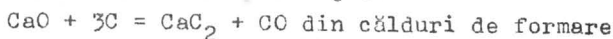
În mod convențional se alege ca stare standard pentru elemente starea stabilă la $P = 1 \text{ atm}$ și $T = 298 \text{ K}$ pentru care entalpia de formare este zero. Pentru gaze starea standard, așa cum s-a mai precizat, este starea de gaz perfect la $P = 1 \text{ atm}$, pentru carbon starea standard este grafitul, pentru sulf starea standard este forma rombică de cristalizare, pentru hidrogen starea standard este hidrogenul molecular, etc.

Pentru soluțiile apoase se folosește convenția conform căreia entalpia de formare standard a ionilor de H^+ este zero în soluție ideală de molalitate egală cu unitatea.

Valorile entalpiilor standard de formare sunt prezentate în anexa D.

Exemplu 31

Să se calculeze căldura reacției



$$\Delta H_f^\circ (\text{kcal/mol})$$

-151,7	0	-14,1	-24,42
--------	---	-------	--------

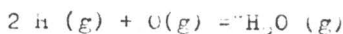
Rezolvare

$$\Delta H_R = -14,1 - 24,42 - (-151,7) = 113,18 \text{ kcal.}$$

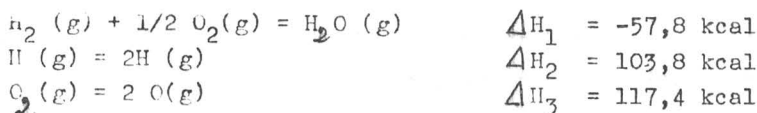
Căldurile de formare ale substanțelor chimice se pot determina și din așa numătele călduri atomice de formare ru din elemente ci din atomi în stare ipotetică de gaze monoatomice. Căldura eliberată într-un astfel de proces imaginar este o măsură a energiei tuturor legăturilor și interacțiilor între atomii din moleculă și are mare importanță în studiul energetic al legăturii chimice. Pentru calcularea căldurii atomice de formare se ține seama de căldura de sublimare a substanțelor solide și caldura de disociere a moleculelor gazoase în atomi.

Exemplu 32

Să se calculeze căldura atomică de formare a unui mol de apă gazoasă cunoscând următoarele



dacă se cunosc următoarele entalpii :

Rezolvare

Se calculează :

$$\Delta H_X = \Delta H_1 - \Delta H_2 - 1/2 \Delta H_3 = - 220,3 \text{ kcal}$$

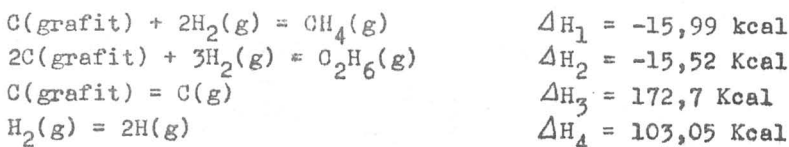
Căldurile de formare se pot utiliza pentru calcularea energiilor legăturilor chimice sau dacă avem la dispoziție energii ale legăturilor chimice se pot calcula călduri de formare, deci călduri de reacție, ș.a.m.d.

Conceptul de energie a unei legături chimice, în sensul cel mai direct, înseamnă creșterea energiei unui mol de substanță până la ruperea unei anumite legături din molecula și apoi deplasarea reciprocă a celor două părți, în care s-a rupt molecula.

Energiile legăturilor chimice utilizate în practică reprezintă fracțiuni din energia absorbită per legătură pentru completa disociere a moleculelor în atomi liberi. Insumarea valorilor acestor energii pentru toate legăturile chimice dintr-o moleculă se identifică cu valoarea căldurii de formare a moleculei din atomi (adică căldura atomică de formare). Cunoscând aceste călduri atomice de formare și utilizând legea Hess se pot calcula energiile de legătură.

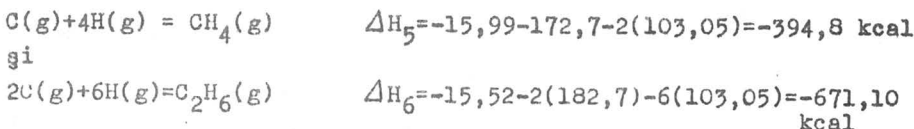
Exemplu 33

Să se calculeze energiile legăturilor C-H și C-C din din alcani, dacă se cunosc următoarele entalpii de reacție :

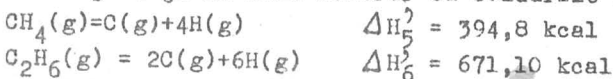


Rezolvare

În prima etapă se calculează căldurile atomice de formare a metanului și etanului :



Energiile de disociere în atomi, conform legii Lavoisier-Laplace sunt egale și de semn contrar cu căldurile de formare



Aceste energii de disociere în atomi la 0K sunt egale cu suma energiilor tuturor legăturilor dintr-o moleculă, adică

$$\Delta H_5^1 = 394,80 = 4\varepsilon_{\text{C-H}} \quad \text{și} \quad \Delta H_6^1 = 671,10 = \varepsilon_{\text{C-C}} + 6\varepsilon_{\text{C-H}}$$

Rezolvând simultan cele două ecuații se obține :

$$\varepsilon_{\text{C-H}} = 98,70 \text{ kcal/mol} \quad \text{și} \quad \varepsilon_{\text{C-C}} = 78,9 \text{ kcal/mol}$$

Energiile celor mai importante tipuri de legături obținute în același mod sunt date în tabelul 9.

Tabel 9 Energia legăturilor chimice

Legătura	Molecula	Energia de legătură (kcal/mol)	Legătura	Molecula	Energia de legătură (kcal/mol)
1. C-H	Alcani	98,7	C-N	Amine	65,9
2. C-H	Alchene	99,4		Nitroalcani	65,9
3. C-H	Alchine, HCN, CHCl ₃	96,3	C≡N	HCN; (CN) ₂	207,9
4. C-H	Benzen	100,7	O-H	H ₂ O	109,4
5. C-Cl	Cloruri	76,0	O-H	Alcooli	104,7
6. C-Cl	CCl ₄ , CHCl ₃	75,8	O-F	F ₂ O	45,0
7. C-Cl	COCl ₂	74,4	O-Cl	Cl ₂ O	48,9
8. C-Br	Bromuri	63,3	O-O	H ₂ O ₂	33,3
9. C-I	Ioduri	47,2	S-H	H ₂ S	86,8
10. C-C	Alcani, (CN) ₂	79,3	S-Cl	S ₂ Cl ₂	71,0
11. C-C	RCHO; RR'CO	83,8	S=O	SO ₂	125,9
12. C-C	Benzen	146,4	S-S	S ₂ Cl ₂	69,0
13. C=C	Alchene	140,5	N-H	NH ₃ , amine	92,0
14. C≡C	Alchine	196,7	N=O	Nitroalcani	103,9
15. C-O	Alcooli, eteri	74,6	N≡O	NO	149,4
16. C=O	RCHO; RR'CO	168,7	N-N	N ₂ O ₄	42,5
17. C=O	CO ₂	191,0	As-H	AsH ₃	47,5
18. C≡O	CO	255,8	As-Cl	AsCl ₃	60,3
			As-Br	AsBr ₃	51,8
			As-I	AsI ₃	33,1
			As-As	As ₄	15,1

Cea de a treia lege a termochimiei, legea Kirchhoff^{lv}, exprimă dependența efectului termic al reacției chimice (sau procesului fizic) de temperatură.

Cum prin definiție, pentru o reacție chimică :

$$\Delta E = \sum_{i=1}^n \nu_i' \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T,V} - \sum_{i=1}^n \nu_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T,V}$$

prin derivare în raport cu temperatura la V constant se obține:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_V &= \sum_{i=1}^n \nu_i' \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_T - \sum_{i=1}^n \nu_i \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_V \\ &= \sum_{i=1}^n \nu_i' \left(\frac{\partial C_V}{\partial n_i} \right)_T - \sum_{i=1}^n \nu_i \left(\frac{\partial C_V}{\partial n_i} \right)_V = \sum_{i=1}^n \nu_i' \bar{C}_{V_i} - \sum_{i=1}^n \nu_i \bar{C}_{V_i} \quad (193) \end{aligned}$$

adică :

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V \quad (194)$$

În mod similar :

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n \nu_i' \bar{H}_i - \sum_{i=1}^n \nu_i \bar{H}_i \quad \text{și dacă}$$

se derivează în raport cu temperatura la presiune constantă

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \sum_{i=1}^n \nu_i' \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_P - \sum_{i=1}^n \nu_i \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_P = \sum_{i=1}^n \nu_i' \bar{C}_{P_i} - \sum_{i=1}^n \nu_i \bar{C}_{P_i} \quad (195)$$

adică :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P \quad (196)$$

adică variația efectului termic al unui proces chimic sau fizic cu temperatura se identifică cu variația stoichiometrică a capacităților calorice molare parțiale.

Căldurile de reacție se pot calcula prin integrarea ecuațiilor (194) și (196). Dacă ΔC_P sau ΔC_V nu depind de temperatură, ceea ce corespunde unui interval foarte mic de temperatură.

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT = \Delta H_{T_1} + \Delta C_P (T_2 - T_1) \quad (197)$$

Dacă intervalul de temperatură este larg, pentru integrarea ecuațiilor (194) și (196) este necesară cunoașterea dependenței de temperatură a capacităților calorice.

Într-un interval de temperatură mare spre exemplu, de

200 K, dependența de temperatură a capacităților calorice ale substanțelor pure poate fi exprimată printr-o serie empirică exponențială de forma :

$$C = a + bT + cT^2 + \dots \quad (198)$$

iar variația stoichiometrică a acestora va fi :

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots \quad (199)$$

Dacă introducem această expresie în ecuația (196) se

obține :

$$d\Delta H = \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots) dT$$

Dacă se face integrarea nedefinită a expresiei de mai sus se

obține :

$$\Delta H_T = I_H + \Delta aT + \Delta b \frac{T^2}{2} + \Delta c \frac{T^3}{3} + \dots \quad (200)$$

Dacă integrarea s-ar face definit între $T = 0$ și o temperatură de lucru oarecare, I_H s-ar numi căldura de reacție la OK. În mod real, I_H , este un simplu termen de integrare al ecuației empirice a capacităților calorice, care ecuație se aplică numai în intervalul de temperatură precizat și în nici un caz la temperaturi așa scăzute ca OK. (În plus, extrapolarea nu s-ar putea face pentru ecuații cu puteri negative ale temperaturii). Deci, I_H , nu reprezintă căldura de reacție la OK, deoarece condițiile empirice pentru capacitățile calorice acoperă de obicei intervalul de temperatură 0... 2000°C. Constanta de integrare se calculează cunoscând valoarea lui ΔH_{298}^0 și a coeficienților Δa și Δb sau prin utilizarea ecuațiilor Plank-Einstein și Debye, ca în exemplul care urmează, și numai atunci are semnificația căldurii de OK.

Exemplu 34

Să se calculeze căldura de transformare a Sn gri în Sn alb la OK dacă la 19°C (temperatura de conversie), cantitatea de căldură a transformării este 522,5 cal/atom g, știind capacitățile calorice redată prin funcții Einstein-Plank și Debye de forma :

$$\text{Sn(gri)} : C_P = \frac{3}{4} D\left(\frac{280}{T}\right) + \frac{1}{4} D\left(\frac{76}{T}\right) + 1,2 \times 10^{-4} T^{3/2}$$

$$\text{Sn(alb)} : C_P = \frac{1}{2} D\left(\frac{100}{T}\right) + \frac{1}{2} U_{PE}\left(\frac{160}{T}\right) + 1,2 \times 10^{-4} T^{3/2}$$

Rezolvare

Schema procesului este :



$$\Delta H_T = I_H + \int_0^T C_{P, \text{Sn alb}} dT - \int_0^T C_{P, \text{Sn gri}} dT =$$

$$I_{H+T} \left[\frac{1}{2} \frac{3U_D(100/T)}{T} + \frac{1}{2} \frac{3U_{PE}(160/T)}{T} - \frac{3}{4} \frac{3U_D(280/T)}{T} - \frac{1}{4} \frac{3U_D(76/T)}{T} \right]$$

Triplarea funcțiilor U_D și U_{PE} se face pentru a se ține seama de vibrațiile pe cele trei direcții ale coordonatelor x, y și z.

Introducând $T = 292$, extrage, din tabelele din ANEXA E valorile funcțiilor U_{PE} și U_D pentru argumentele 100/292, 160/292, 280/T și 76/T ; și se obține :

$$522 = I_H + 292 (2,612 + 2,229 - 3,108 - 1,350)$$

$$= I_H + 292 \cdot 0,383 = I_H + 112$$

de unde $I_H = 410 \text{ cal/atom g} = \Delta H_0$

și reprezintă diferența între energiile atomilor gram de Sn în cele două modificări la OK. Aceasta poate fi considerată o cantitate reală în limitele preciziei ecuațiilor capacităților calorice calorice și reflectă o relație energetică la OK.

În cazul în care se utilizează o ecuație empirică care nu funcționează la temperaturi joase, constanta de integrare, I_H , se obține ca în exemplul de mai jos :

Exemplu 35

Să se calculeze entalpia reacției de sinteză a amoniacului la 932 K știind că valoarea acesteia la 298 K este $\Delta H_{298} = -11,7$ kcal iar capacitățile calorice ale N_2 , NH_3 și H_2 sunt redată prin următoarele ecuații empirice.

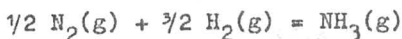
$$C_{P_{N_2}} = 6,3 + 1,819 \cdot 10^{-3} T - 3,45 \cdot 10^{-7} T^2,$$

$$C_{P_{NH_3}} = 5,92 + 8,963 \cdot 10^{-3} T - 1,764 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ și}$$

$$C_{P_{N_2}} = 6,88 + 6,6 \cdot 10^{-5} T + 2,79 \cdot 10^{-7} T^2 \quad (\text{cal/mol, K})$$

Rezolvare

Reacția de sinteză a amoniacului se scrie :



Se calculează pe această ecuație, ΔC_P

$$\Delta C_P = C_{P_{NH_3}} - \frac{1}{2} C_{P_{N_2}} - \frac{3}{2} C_{P_{H_2}} = -7,55 + 0,00796T - 20,11 \cdot 10^{-7} T^2$$

Se aplică ecuația (200) în punctul de temperatura $T = 298$ K

$$-11700 = I_H - 7,55(298) + \frac{0,00296}{2}(298)^2 - \frac{20,11 \cdot 10^{-7}}{3}(298)^3$$

din care $I_H = -9,090$ kcal.

Așa că expresia generală pentru variația căldurii de reacție, pentru domeniul 298-932 K de temperatură, este :

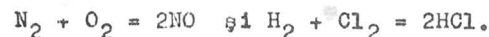
$$\Delta H_T = -9090 - 7,55 T + 0,00398 T^2 - 6,7 \cdot 10^{-7} T^3$$

din care :

$$H_{932} = -13,2 \text{ kcal}$$

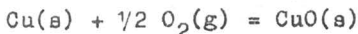
Dacă comparăm cele două valori ale entalpiei la 298 și 932 K, se observă că entalpia de reacție, ΔH_T scade cu creșterea temperaturii pentru că și $\Delta C_P < 0$.

Si în acest exemplu ca și în cel ce urmează se observă că modificarea căldurii de reacție cu temperatura este destul de mică pentru majoritatea reacțiilor chimice iar pentru reacțiile chimice care decurg cu $\Delta y = 0$ este foarte mică ca de exemplu :



Exemplu 36

Să se calculeze căldura reacției :



la 500 și 1000 K, dacă entalpia reacției la 298 K este $\Delta H_T = -37.500 \text{ cal}$.

Dependența de temperatură a capacităților calorice este dată prin ecuațiile :

$$C_{P\text{Cu(s)}} = 5,44 + 1,46 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_{P\text{O}_2(\text{g})} = 8,27 + 0,26 \cdot 10^{-3} T - 1,88 \cdot 10^5 / T^2$$

$$C_{P\text{CuO(s)}} = 10,87 + 3,58 \cdot 10^{-3} T - 1,51 \cdot 10^5 / T^2 \text{ (cal/mol, K)}$$

Rezolvare

Inițial se calculează variația stoichiometrică de capacitate calorică

$$C_P = C_{P\text{CuO}} - C_{P\text{Cu}} - 1/2 C_{P\text{O}_2} = 1,30 + 1,99 \cdot 10^{-3} T - 0,57 \cdot 10^5 / T^2$$

Dacă se face integrarea diferențialei $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P$ între limitele $T_1 = 298$ și T se obține :

$$\begin{aligned} \Delta H_T &= -37.500 + \left[1,30 T + 0,99 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,147 \cdot 10^5 / T \right] \Big|_{298}^T \\ &= -38.360 + 1,3 T + 0,99 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,147 \cdot 10^5 / T \end{aligned}$$

din care calculăm valorile pentru 500 și 1000 K

$$\Delta H_{500 \text{ K}} = -37,23 \text{ kcal} \quad \text{și} \quad \Delta H_{1000 \text{ K}} = -35,95 \text{ kcal.}$$

3. PRINCIPIUL II AL TERMODINAMICII.

3.1. Principiul II al termodinamicii. Procese reversibile și ireversibile.

Cunoașterea principiilor zero și unu ale termodinamicii nu este suficientă pentru stabilirea criteriului de proces natural și nici pentru stabilirea condițiilor stării de echilibru.

Astfel, principiul I arată că transformarea diferitelor forme de energie, căldura în lucru și invers, se face în cantități echivalente, dar nu precizează dacă transformarea decurge spontan într-un sens sau altul, sau în ambele sensuri, deci dacă procesul este reversibil sau ireversibil.

Primul principiu este un principiu de bilanț și nu de evoluție. ori procesele naturale, reale sunt de neechilibru și evoluează într-o direcție bine definită, sensul invers fiind imposibil de parcurs fără modificarea severă a condițiilor de desfășurare. Exemple clasice de procese de neechilibru sunt : trecerea căldurii de la un corp cu temperatura mai ridicată la unul cu temperatura mai scăzută, conversia de lucru mecanic în căldură prin frecare, amestecarea a două gaze, explozia gazelor detonante, etc. Aceste procese se termină când se atinge starea de echilibru adică, în exemplele de mai sus, când temperaturile corpurilor care schimbă energie sub formă de căldură devin egale, când mișcarea mecanică datorată frecării se transformă complet în mișcare moleculară sau când cele două gaze care se amestecă dau un amestec omogen. Toate aceste procese de neechilibru decurg în sensul în care, în final, se atinge starea de echilibru, fără acțiunea vreunei forțe exterioare. Se vede, deasemenea, că procesele care decurg în sens invers cu transferul căldurii de la corpul cu temperatură mai scăzută la cel cu temperatură mai ridicată sau

separarea spontană a componentelor unui amestec gazos nu pot avea loc în mod spontan fără intervenția unei forțe exterioare. Așa că se poate afirma că procesele care aduc un sistem cât mai aproape de starea de echilibru se pot numi procese spontane în timp ce procesele care nu pot aduce sistemul în starea de echilibru, fără intervenția unei forțe externe, se numesc nespontane. Într-un sistem izolat, în care se exclude orice acțiune exterioară, pot avea loc numai procese spontane. Calitatea de proces spontan sau nes spontan poate fi prezisă fără efort experimental. Si această posibilitate o oferă principiul II al termodinamicii, care stabilește existența unei noi funcții de stare - entropia - a unui sistem în echilibru, care nu variază în procese de echilibru care au loc în sistem izolat și crește întotdeauna în procese nestatice ce se desfășoară în sisteme neizolate.

Principiul II al termodinamicii permite clasificarea proceselor care pot decurge într-un sistem termodinamic în două categorii : procese cvasistatice sau reversibile și procese naturale, spontane, ireversibile sau nestatice.

Se consideră o transformare a unui sistem termodinamic din starea A în starea B. Se spune că procesul ce are loc între starea A și B este cvasistatic dacă transformarea inversă de la B la A este absolut identică. O formulare obișnuită a procesului cvasistatic se poate face în termodinamică și astfel : o transformare reversibilă poate fi inversată (adică făcută să decurgă în sens contrar) în fiecare etapă prin modificări infinitezimale ale parametrilor de stare. O transformare cvasistatică este întotdeauna și reversibilă în timp ce o transformare reversibilă nu este în mod necesar cvasistatică, neimpunând condiția de stări intermediare de echilibru. De fapt, atingerea echilibrului în fiecare stare intermediară a transformării impune o viteză de transformare infinit mică, la limită chiar zero, de unde denumi-

rea cea mai corectă este transformarea cvasistatică.

Procesul de reatingere a unei alte stări de echilibru poartă denumirea de relaxare iar perioada de timp se numește perioadă de relaxare. Această perioadă de relaxare are valori mici ca spre exemplu, în cazul uniformizării presiunii unui gaz, când este de ordinul 10^{-16} s, dar și valori foarte mari ca în procesul de uniformizare a concentrației în soluții solide, difuzia coloranților în polimeri rigizi, sedimentarea macromoleculilor în ordinea maselor moleculare în câmp gravitațional. Considerând viteza de uniformizare a unui parametru termodinamic oarecare ca fiind dx/dt , pentru un proces de relaxare în care x variază cu Δx în timpul τ , condiția de proces cvasistatic corespunde la :

$$\frac{dx}{dt} \ll \frac{\Delta x}{\tau} \quad (1)$$

Procesele nestatice decurg în intervale de timp $\tau = t$.

Se cunosc multe procese reversibile care nu îndeplinesc condiția de inversare prin variații infinitezimale a parametrilor termodinamici, de exemplu : mișcarea unei particule-electrizată într-un câmp magnetic poate fi inversată numai la schimbarea sensului câmpului magnetic aplicat. În termodinamică se consideră în general, reversibilitatea din punct de vedere mecanic, electromagnetic și termic și în acest sens trebuie utilizată în mod corect denumirea de proces cvasistatic.

Orice proces care nu este reversibil este ireversibil.

De fapt marea majoritate a proceselor naturale sunt procese ireversibile pentru că întotdeauna în interiorul unui sistem există mici gradienti de temperatură, deci temperatura nu este absolut identică în sistem, fie că izolarea adiabatică nu este perfectă, fie că pot apare tot felul de surse de ireversibilitate ca de exemplu neuniformitate de concentrație, reacții chi-

mice etc. Toate determinările calorimetrice corespund unui schimb ireversibil de căldură. Toate reacțiile chimice care decurg cu viteză finită corespund unor procese ireversibile.

Măsura ireversibilității unui proces care are loc în sistem izolat și închis este variația noii funcții de stare - entropia. Sensul unic de variație al acesteia conduce la concluzia că orice proces ireversibil este și nestatic. Dar nu orice proces nestatic este și ireversibil. De fapt, în afara a două procese nestatice cunoscute până acum, superfluiditatea și superconductibilitatea, toate procesele nestatice sunt și ireversibile.

3.2. Enunțurile Clausius, Thomson (Kelvin)-Planck și Caratheodory.

Principiul II al termodinamicii este formulat sub forma unor postulate absolut echivalente între ele.

Astfel postulatul Clausius afirmă că : este imposibil să se transfere spontan căldura, de la un corp mai rece la un corp mai cald fără să se producă modificări în mediul ambiant. Spre exemplu, conversia unei anumite cantități de căldură în lucru sau altfel spus : Procesul care corespunde transferului de căldură de la un corp cald la unul rece este ireversibil.

Enunțul Thomson-Planck postulează că este imposibil să se transforme complet în lucru mecanic, printr-un proces ciclic reversibil, căldura luată de la un sistem cu temperatură constantă fără a se provoca și alte transformări în mediul ambiant, sau un proces care are ca efect transformarea lucrului mecanic în căldură, fără alte modificări, este ireversibil.

Ca și principiul I, principiul II se poate anunța și ca un principiu al imposibilității : este imposibil să se construiască un perpetuum mobil de speța a doua, adică o mașină termică,

cu o funcționare periodică (ciclică) care să folosească o singură sursă de căldură și să dea lucru mecanic fără să producă și alte modificări în mediu. Deci căldura nu este disponibilă în condiții izoterme. Dacă s-ar construi, prin absurd, o astfel de mașină, $\eta = 1$, deci s-ar transforma căldura integral în lucru. Astfel un vapor ar fi propulsat luând căldura de la apa oceanului și nu ar avea nevoie de combustibil.

Enunțul lui Caratheodory (1909) a fost formulat la începutul secolului 20 și a rezultat în urma eforturilor matematicienilor și fizicienilor de a stabili axiomele fizicii, deci de a face o distincție netă între ceea ce corespunde faptului fizic și ceea ce constituie concluzia logicii formale.

Teorema lui Caratheodory, aplicată unor ecuații de tip Pfaff conduce la următorul enunț al principiului doi al termodinamicii :

" Pentru fiecare stare de echilibru a unui sistem există stări în imediata apropiere care nu pot fi atinse prin procese adiabactice reversibile ", cu alte cuvinte cantitatea infinitesimală de căldură δQ schimbată de sistem nu este o diferențială totală exactă dar poate deveni dacă i se atagează un factor integrant și asta numai în cazul sistemelor cu temperatură uniformă.

Pentru a putea înțelege cum o funcție a cărei diferențială nu este totală exactă, dar poate deveni prin atașarea unui factor integrant și pentru a înțelege enunțul Caratheodory trebuie făcută o incursiune matematică pentru a ști ce este o ecuație Pfaff și care este de fapt, teorema lui Caratheodory.

Diferențiala totală exactă a unei funcții de două variabile $f(x,y)$ se scrie :

$$df(x,y) = A(x,y)dx + B(x,y) dy \quad (2)$$

în care

$$\frac{\partial A(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial B(x,y)}{\partial x} \quad (3)$$

condiție necesară și suficientă, deoarece după cum se știe

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (4)$$

cu alte cuvinte ordinea derivării nu contează.

În acest caz integrala curbilinie :

$$I = \int_{MN} A(x,y)dx + B(x,y)dy \quad (5)$$

de-a-lungul segmentului MN al curbei, nu ... depinde decât de extremitățile segmentului $M(x_0, y_0)$ și $N(x, y)$ și nu de drumul urmat deoarece :

$$I = \int_{MN} \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = f(x,y) - f(x_0, y_0) = f - f_0 = \Delta f \quad (6)$$

În mod reciproc, dacă o integrală curbilinie nu depinde de drumul urmat ci numai de extremitățile arcului de curbă, expresia de sub integrală devine o diferențială totală, iar A și B sunt derivatele parțiale ale funcției f în raport cu variabilele independente x și y .

Dacă curba se închide, integrala curbilinie devine zero.

Cantitatea infinitezimală de căldură nu este o diferențială totală exactă.

Exemplu 37

Să se demonstreze că pentru un sistem termodinamic δQ nu poate fi o diferențială totală în raport cu variabilele de stare ale sistemului.

Rezolvare

Conform expresiei principiului I

$$\delta Q = dE + P dV \quad ; \quad E \text{ este funcție de } V \text{ și } T, \text{ adică}$$

$E = E(T, V)$; variația energiei interne este

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{și deci}$$

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \right] dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T - TP \right] dV$$

Această expresia de formă diferențială nu corespunde unei diferențială totală în sensul ecuației (4) adică

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

decât în cazul absurd în care $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0$

În cazul unei funcții de trei variabile x, y și z diferenția-
la unei funcții $f(x, y, z)$ este :

$$df = A dx + B dy + C dz \quad (7)$$

și este o diferențială totală exactă dacă sunt îndeplinite si-
multan condițiile :

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} ; \quad \frac{\partial A}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial x} ; \quad \frac{\partial B}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial y} \quad (8)$$

$$\text{Integrala } I = \int_{MN} df(x, y, z) = \int_{MN} A dx + B dy + C dz \quad (9)$$

nu depinde de drumul urmat ci numai de extremitățile segmentului
de-a-lungul căruia se face integrarea.

În cazul în care condițiile de diferențială totală nu sunt
îndeplinite se pune problema introducerii unui factor integrant
 $\lambda(x, y, z)$ astfel încât $\lambda(A dx + B dy + C dz)$ să devină diferențiala
totală exactă a funcției $f(x, y, z)$.

Ecuția $A dx + B dy + C dz = 0$, denumită ecuația Pfaff, admite
în anumite condiții un factor integrant, dar în cazul particular
 $C = 0$, adică $A dx + B dy = 0$ admite întotdeauna un factor integrant
așa că ecuația devine complet integrabilă, adică

$$\lambda(xy) [A dx + B dy] = d \int df(x, y) \quad (10)$$

O ecuația Pfaff de forma $dq = x dx + y dy + z dz$ îndeplinește
condițiile de omonomie, adică de integrabilitate, și conduce,
prin integrare, la soluții de forma $x^2 + y^2 + z^2 = ct$, care
reprezintă o familie de sfere concentrice în sistem de coordonate
 x, y, z .

Dacă considerăm că $dq = \delta q$ și reprezintă cantitatea infi-
nitezimală de căldură schimbată reversibil într-un proces, atunci
sferele concentrice pot fi asimilate cu sfere adiabatice : $\delta q = 0$.

Două puncte oarecare A și A' de pe o anumită suprafață sferică pot fi legate între ele printr-o curbă adiabetică reversibilă, dacă și numai dacă se găsesc amândouă pe aceeași suprafață sferică.

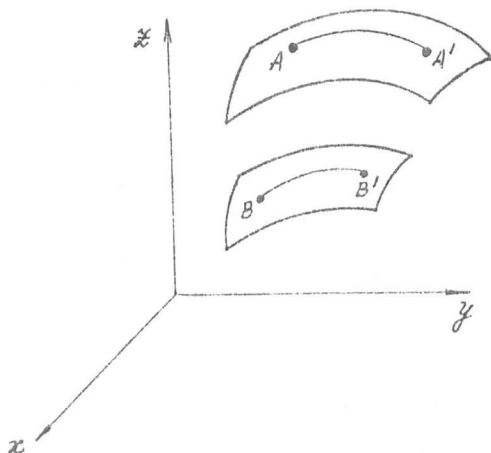


Fig. 11 Soluțiile ecuației Pfaff de forma : $f(x, y, z) = ct$.

Stările reprezentate prin curba BB' de pe altă suprafață sferică nu pot fi legate de stările de pe suprafața A prin procese adiabatice reversibile, adică prin curbe adiabatice.

Teorema lui Carathéodory leagă această imposibilitate de atingere adiabetică a unor

stări ale unui sistem termodinamic de integrabilitatea sau ologonomia ecuației diferențiale Pfaff în felul următor :

"dacă în vecinătatea fiecărui punct $A(x, y, z)$ există puncte B care nu pot fi atinse din A prin curbe corespunzătoare soluției ecuației Pfaff $\oint Q = xdx + ydy + zdz = 0$, atunci $dq = xdx + ydy + zdz$ primește un factor integrant ". Transpusă termodinamic teorema lui Carathéodory conduce la enunțul prezentat mai sus care precizează că $\oint Q$ nu este o diferențială totală exactă, dar primind un factor integrant poate deveni și asta numai în cazul sistemelor cu aceeași temperatură în întregul sistem.

Exemplu 38

Să se demonstreze că o cantitate infinitesimală de căldură implicată într-un proces ce are loc într-un sistem format din două subsisteme cu temperaturi diferite, nu admite factor integrant (neolonomie).

Rezolvare

Se consideră un sistem format dintr-un cilindru despărțit în două compartimente printr-un piston izolat adiabatic. În fiecare com-

1	2
T_1	T_2

partiment se găsește câte 1 mol de gaz ideal de capacitate calorică C_{V1} și C_{V2} , ca în figură.

Cantitatea de căldură a întregului sistem se calculează aditiv din cantitățile de căldură ale subsistemelor, adică

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 \quad \text{și conform principiului I}$$

$$\delta Q_1 = C_{V1} dT_1 + P_1 dV_1 \quad \text{iar} \quad \delta Q_2 = C_{V2} dT_2 + P_2 dV_2$$

Presupunând că sistemul este în echilibru mecanic, adică $P_1 = P_2 = P$, știind că gazele implicate sunt ideale și pentru un mol de gaz $PV = RT$, se diferențiază ecuația și extrage variația PdV pentru fiecare gaz, înlocuindu-se apoi în expresia lui δQ adică :

$$PdV + VdP = RdT \quad ; \quad PdV = RdT - VdP = RdT - \frac{RT}{P} dP \quad \text{și deci}$$

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = (C_{V1} + R)dT_1 + (C_{V2} + R)dT_2 - \frac{R}{P} (T_1 + T_2) dP$$

de unde se vede că δQ este o expresie diferențială în raport cu trei variabile T_1 , T_2 și P .

În general, dacă se aplică condiția ca o expresie de forma $A_1 dx_1 + A_2 dx_2 + A_3 dx_3$ să aibă un factor integrant, se obține ecuația de forma :

$$A_1 \left(\frac{\partial A_3}{\partial x_2} - \frac{\partial A_2}{\partial x_3} \right) + A_2 \left(\frac{\partial A_1}{\partial x_3} - \frac{\partial A_3}{\partial x_1} \right) + A_3 \left(\frac{\partial A_2}{\partial x_1} - \frac{\partial A_1}{\partial x_2} \right) = 0$$

Dacă se notează $x_1 = T_1$, $x_2 = T_2$ și $x_3 = P$,

$A_1 = C_{V1} + R$, $A_2 = C_{V2} + R$ și $A_3 = -\frac{R}{P} (T_1 + T_2)$, atunci relația de mai sus devine

$$(C_{V1} + R) \left(-\frac{R}{P} \right) + (C_{V2} + R) \left(\frac{R}{P} \right) + 0 = \frac{R}{P} (C_{V2} - C_{V1})$$

care nu este zero pentru că $C_{V2} \neq C_{V1}$. În concluzie în sistemele

cu temperatură neuniformă, $\oint Q$ nu admite factor integrant.

Enunțul Caratheodory al principiului II al termodinamicii este identic cu enunțul lui Thomas-Planck. Pentru a demonstra acest lucru să presupunem că un sistem, la echilibru, trece din starea 1 în starea 2 la temperatură constantă, absorbind o anumită cantitate de căldură Q (deci $Q > 0$). Conform principiului I :

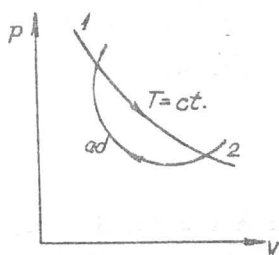
$$\Delta E = Q + W_T.$$


Fig.12 O curbă adiabatică nu intersectează o izotermă în două puncte, deci figura este greșită.

Să presupunem că reușim să aducem sistemul din starea 2 în starea 1 (deci în starea inițială) printr-o transformare adiabatică. Acest lucru este posibil numai dacă principiul lui Thomson este încălcat pentru că în acest proces imaginar adiabatic $Q = 0$ și deci

$-\Delta E = W_{\text{adiabat}}$, ceea ce conduce la $Q = \Delta E - W_T = -W_{\text{ad}} - W_T = -(W_T + W_{\text{ad}})$.

Deci în ciclul $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$, sistemul

absoarbe căldură, Q , de la o singură

sursă de căldură și o transformă total în lucrul $(W_T + W_{\text{adiab}})$ ceea ce este total în contradicție cu principiul lui Thomson-Kelvin.

Valabilitatea enunțului Clausius corespunde introducerii unei noi funcții de stare S (entropia) care rezultă exact din atribuirea unui factor integrant, $1/T$, cantității de căldură. Deci $dS = \oint Q/T$. Pentru un proces adiabatic $\oint Q_{\text{rev}} = 0$, deci $dS = 0$ și deoarece dS este o diferențială totală exactă, $S = \text{ct}$ corespunde unei suprafețe în diagrama spațială termodinamică de coordonate x , y și z . Starea 1 a sistemului considerat mai sus este reprezentată în diagrama spațială printr-un punct pe suprafața S . Orice stare 2 atinsă printr-o transformare adiabatică

reversibilă se va găsi pe această suprafață iar orice altă stare care nu se găsește pe suprafață nu poate fi atinsă prin transformare adiabatică reversibilă.

Acest lucru corespunde perfect afirmației că în jurul unei anumite stări, există alte stări care nu pot fi atinse prin transformări adiabate așa cum afirmă de fapt enunțul Caratheodory. Si pentru că în cazul unui proces ireversibil, entropia crește, se poate afirma că, în general, în jurul unei stări date (1) există stări (2) arbitrar de apropiate, care nu pot fi atinse prin procese adiabatice reversibile sau ireversibile.

3.3. Enunțul lui Carnot.

Enunțul lui Carnot a fost stabilit în urma studierii funcționării mașinilor termice, mașini care utilizând cantități definite de substanță (sau amestecuri de substanțe), numită substanță de lucru, execută procese ciclice, atingând periodic starea inițială. În acest mod căldura este convertită în lucru.

Procesul ciclic numit ciclu Carnot este cel mai simplu, dar în același timp cel mai important ciclu prin concluziile pe care le stabilește.

Ciclul Carnot este un ciclu reversibil constând din patru procese : o destindere izotermă la temperatura T_1 , o comprimare izotermă la temperatura T_2 ($T_1 > T_2$), o destindere adiabatică și o comprimare adiabatică. Se consideră drept substanță de lucru 1 mol de gaz ideal.

Ciclul este prezentat în figura 2 iar proiecția sa în coordonate plane P-V este indicată în figura 13.

Pe izoterma AB are loc o destindere izotermă la T_1 ($T_1 > T_2$) în urma căruia gazul cedează lucru mecanic și absoarbe căldură, și pentru că procesul este izoterm, lucrul este egal chiar cu

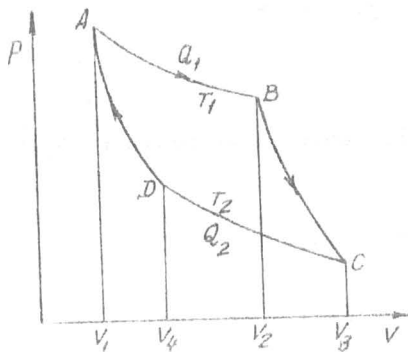


Fig. 13 Ciclul Carnot
(proiecție în planul PV)

căldura procesului, adică :

$$dQ = dE + PdV = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + PdV \quad \text{și}$$

$$Q_1 = \int_{V_2}^{V_1} PdV = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -W_1 \quad (11)$$

Pe izoterma CD gazul este supus unei comprimări, absorbind lucru mecanic și cedând căldură :

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -W_3 \quad (12)$$

Pe adiabata BC are loc o destindere adiabată a gazului ($Q=0$) în care se trece de la temperatura T_1 la T_2 fără schimb de căldură cu mediu

$$\delta Q = dE + PdV = 0 ; \quad dE = -PdV ; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = -PdV$$

și deci lucrul în expansiunea adiabatică este

$$W_2 = C_V(T_2 - T_1) \quad (13)$$

Pe adiabata DA are loc o comprimare adiabată a gazului în care se modifică temperatura de la T_2 la T_1 fără schimb de căldură cu mediul ($Q=0$) și lucrul mecanic este :

$$W_4 = C_V(T_1 - T_2) \quad (14)$$

Volumele gazului V_1 și V_4 , V_3 și V_2 se pot corela între ele scriind ecuațiile adiabatelor AD și BC, adică

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \text{pe adiabata BC și} \quad (15)$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad \text{pe adiabata AD} \quad (16)$$

Dacă se face raportul ecuațiilor (15) și (16) se ajunge la relația :

$$V_2/V_3 = V_3/V_4 \quad (17)$$

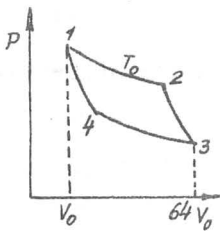
Dacă se însumează lucrul mecanic pentru cele patru procese ale ciclului

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v(T_2 - T_1) - RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} + C_v(T_1 - T_2) \quad (18)$$

în care înlocuind V_4/V_3 prin V_2/V_1 se obține :

$$W = R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (19)$$

Exemplu 39



Un motor funcționează după un ciclu Carnot prezentat în figură : Dacă W este lucrul efectuat de 1 mol de gaz monoatomic, iar W' cel efectuat de un gaz biatomic să se calculeze raportul W/W' .

Rezolvare

Pentru un ciclu Carnot care folosește un gaz monoatomic, lucrul pe ciclu este :

$W = R(T_2 - T_1) \ln V_2/V_1$ unde : $T_1 = 4T_0$, $T_2 = T_0$, $V_1 = V_0$ iar V_2 este volumul în starea 2 ; deasemenea $V_3 = 64 V_0$.

$$W' = R(T_2 - T_1) \ln V_2'/V_1$$

Deci

$$\frac{W'}{W} = \frac{\ln(V_2'/V_1)}{\ln(V_2/V_1)}$$

Dacă se scrie ecuația adiabatei între stările 2 și 3 pentru gazul monoatomic și biatomic :

$$4T_0 \cdot V_2^{\gamma-1} = T_0 V_3^{\gamma-1} \quad \text{și respectiv} \quad 4T_0 \cdot V_2'^{\gamma'-1} = T_0 V_3'^{\gamma'-1}$$

adică prin prelucrarea primei ecuații :

$$4 V_2^{\gamma-1} = (64 V_1)^{\gamma-1} ; \ln 4 + \ln V_2^{\gamma-1} = \ln 4^3(\gamma-1) + \ln V_1^{\gamma-1} \quad \text{de unde :}$$

$$\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \ln 4^3 \quad \text{sau} \quad (\gamma-1) \ln \frac{V_2}{V_1} = (3\gamma-4) \ln 4$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \left[\frac{3(\gamma-1)}{\gamma-1} - \frac{1}{\gamma-1} \right] \ln 4 = [3-(\gamma-1)^{-1}] \ln 4$$

În mod similar :

$$\ln \frac{V_2'}{V_1} = [3 - (\gamma' - 1)^{-1}] \ln 4$$

și deci

$\frac{W'}{W} = \frac{3 - (\gamma' - 1)^{-1}}{3 - (\gamma - 1)^{-1}}$; pentru un gaz monoatomic $\gamma' = 5/3$, iar pentru biatomic $\gamma' = 7/5$ și $W'/W = 1/3$.

În procesul ciclic, energia internă nu se modifică și lucrul mecanic dat de gaz se efectuează pe seama utilizării căldurii absorbite de sistem Q_1 în procesul expansiunii, căldura luată de la sursa de căldură cu temperatura constantă T_1 . Oricum, numai o parte din această căldură este convertită în lucru mecanic.

Partea de căldură netransformată în lucru, Q_2 , este transferată de gaz mediului - un corp cu temperatura constantă T_2 sau sursei reci. Așa că lucrul mecanic este, de fapt, egal cu suma algebrică a căldurilor absorbite și cedată de gaz în ciclu adică:

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (20)$$

Raportul W/Q_1 arată ce parte din căldura absorbită de gaz în timpul procesului este transformată în lucru mecanic, și se numește randament al ciclului.

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (21)$$

Exemplu 40

Considerăm că avem un gaz biatomic ideal la temperatura camerei. Care este fracțiunea din căldura disponibilă pentru lucru mecanic dacă gazul se destinde la : a) presiune constantă și b) la temperatura constantă.

Rezolvare.

a) Dacă expansiunea gazului are loc la presiune constantă, să presupunem că temperatura se modifică de la T_1 la T_2 și volumul de la V_1 la V_2 , adică :

$$PV_1 = nRT_1 \quad PV_2 = nRT_2$$

Lucrul efectuat de gaz asupra mediului înconjurător este :

$$W = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) = nR\Delta T$$

Variația de energie internă este $\Delta E = C_v \Delta T$

$$\text{Deci } \frac{W}{Q} = \frac{nR \Delta T}{W + \Delta E} = \frac{nR \Delta T}{nR \Delta T + C_v \Delta T} = \frac{nR}{nR + C_v} = \frac{2n}{2n + n \cdot 5} = \frac{2}{7}$$

b) Când expansiunea are loc la $T_1 = \text{ct.}$ variația de energie internă este zero (adică energia internă nu se modifică) și

$$W/Q = W/W = 1$$

Randamentul depinde de diferența de temperaturi între care lucrează mașina termică.

Dacă $T_1 = T_2$, $\eta = 0$, ceea ce înseamnă că este imposibil să se obțină lucru mecanic într-o mașină cu temperatură constantă, deci cu o singură sursă de căldură.

Conversia completă a căldurii absorbite în lucru mecanic este posibilă la $\eta = 1$ și este posibilă teoretic dacă $T_2 = 0$ deci dacă OK ar fi posibil.

Prin urmare : $0 < \eta < 1$

Pe baza ecuației (21) se enunță teorema lui Carnot -Clausius "randamentul unei mașini termice care funcționează după un ciclu Carnot nu depinde de natura corpului de lucru ci numai de temperaturile sursei calde și a sursei reci".

Ciclu Carnot este un ciclu reversibil și relația (21) este perfect valabilă pentru acest gen de cicluri. Pentru ciclurile ireversibile în care ireversibilitatea s-ar datora, spre exemplu, faptului că o parte din lucrul rezultat în urma frecării este convertit în căldură, randamentul mașinii scade. S-a stabilit că randamentul unei mașini termice care lucrează ireversibil este întotdeauna mai mic decât al unei mașini care lucrează după un ciclu Carnot reversibil, între aceleași temperaturi sau invers:

" randamentul unui ciclu Carnot este mai mare decât al oricărui alt ciclu care funcționează între aceleași temperaturi ".

În consecință expresia cea mai generală pentru randamentul unui proces ciclic se scrie în forma :

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (22)$$

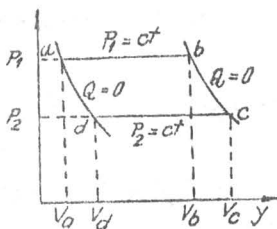
Exemplu 41

Se consideră un motor care lucrează după un ciclu reversibil folosind un gaz ideal, drept substanță de lucru, de capacitate calorică constantă C_P . Ciclul constă din două izobare și două adiabate : Să se calculeze :

a) randamentul mașinii funcție de P_1 și P_2 ;

b) care din temperaturile T_a, T_b, T_c sau T_d este mai mare ;

c) să se demonstreze că un ciclu Carnot care funcționează cu același gaz între cea mai ridicată temperatură și cea mai coborâtă are randament mai mare.



Rezolvare

a) Pe ciclu, între punctele a și b gazul se destinde izobar de la volumul V_a la V_b , deci el execută un lucru mecanic pe baza căldurii absorbite de la sursa cu temperatura mai ridicată $Q_{abs} = C_P(T_b - T_a)$.
Între punctele c și d are loc o comprimare și se cedează sursei mai reci o cantitate de căldură

$$Q_{cedat} = -C_P(T_d - T_c) = C_P(T_c - T_d) \text{ iar } \eta = 1 - \frac{Q_{cedat}}{Q_{abs}} = 1 - \frac{T_c - T_d}{T_b - T_a}$$

Din ecuația de stare a gazului ideal scrisă pentru 1 mol de gaz și din ecuațiile adiabatelor scrise între punctele a-d și b-c se obține :

$$P_1 \cdot V_a^\gamma = P_2 \cdot V_d^\gamma \text{ adică } P_1 \left(\frac{RT_a}{P_1} \right)^\gamma = P_2 \left(\frac{RT_d}{P_2} \right)^\gamma \text{ și}$$

$$P_1 V_b^\gamma = P_2 V_c^\gamma \text{ adică } P_1 \left(\frac{RT_b}{P_1} \right)^\gamma = P_2 \left(\frac{RT_c}{P_2} \right)^\gamma \text{ care se prelucrează}$$

$$R^\gamma T_a^\gamma P_1^{1-\gamma} = R^\gamma T_d^\gamma P_2^{1-\gamma} \text{ și } R^\gamma T_b^\gamma P_1^{1-\gamma} = R^\gamma T_c^\gamma P_2^{1-\gamma} \text{ și se scad}$$

$$P_1^{1-\gamma/\gamma} (T_b - T_a) = P_2^{1-\gamma/\gamma} (T_c - T_d) ; \text{ de unde } \frac{T_c - T_d}{T_b - T_a} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

și deci

$$\eta = 1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

- b) Din ecuațiile de stare se vede că P și V variază direct proporțional cu T , deci $T_b > T_a$ și $T_c > T_d$. Din ecuația adiabatei se constată că :

$$T_b^{\gamma} \cdot P_1^{1-\gamma} = T_c^{\gamma} \cdot P_2^{1-\gamma} \quad \text{sau} \quad T_b^{\gamma} = T_c^{\gamma} \cdot \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1-\gamma} = T_c^{\gamma} \cdot \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$T_b = T_c \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}; \quad \text{cum } P_1 > P_2 \text{ rezultă că } T_b > T_c; \text{ deci}$$

$T_b > T_c$ și T_a , deci T_b este cea mai mare temperatură.

Deasemenea $T_a = T_d \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$, deci $T_a > T_d$, deci T_d este cea mai mică temperatură.

$$c) \quad \eta_{\text{Carnot}} = 1 - T_b/T_a > 1 - T_d/T_a = 1 - (P_2/P_1)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \eta$$

Dacă relația (21) se scrie în forma : $1 - Q_2/Q_1 = 1 - T_2/T_1$ se poate aduce la :

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (23)$$

Raportul Q/T (adică căldura absorbită de sistem pe grad) se numește căldură redusă, așa că ecuația (23) arată că suma algebrică a căldurilor reduse pentru un ciclu Carnot reversibil este zero.

Exemplu 42

Un aparat pentru aer condiționat este în esență un frigider cărui i se dă lucru mecanic dar i se ia căldură, care este trimisă apoi sursei calde, în exterior. Un astfel de aparat funcționează după un ciclu Carnot reversibil între temperatură din interior T_2 și cea din exterior T_1 , cu $T_1 > T_2$ și consumă un lucru mecanic de W j/sec, când funcționează continuu. Într-o secundă, aparatul de aer condiționat absoarbe Q_2 (joule) din casă și trimite Q_1 (joule) în exterior.

- Să se calculeze eficiența Q_2/W în funcție de T_1 și T_2 .
- Scurgerea de căldură din exterior (unde este mai cald) în casa are loc după o lege Newton de forma $Q=A(T_1-T_2)$. Să se calculeze temperatura din interiorul locuinței, T_2 , funcție de T_1, W , A știind că temperatura exterioară este constantă, T_1 .
- Aparatul este controlat de un termostat și s-a observat că, atunci când termostatul este fixat la 20°C și afară este 30°C , el lucrează 30 % din timp. Să se calculeze cea mai ridicată temperatură exterioară pentru ca cea interioară să fie

menținută la 20°C.

- d) În timpul iernii, ciclul este invers și aparatul funcționează ca o pompă de alimentare cu Căldură, absorbind căldura din exterior și trimițând-o în interiorul locuinței. Să se găsească cea mai coborâtă temperatură pentru care putem menține în interior 20°C.

Rezolvare

- a) Dacă combinăm principiul I și II al termodinamicii putem scrie :

$$Q_1 = W + Q_2 \text{ și } Q_2/T_2 = Q_1/T_1 \text{ de unde } Q_2/T_2 = (W+Q_2)/T_1$$

de unde eficiența

$$Q_2/W = T_2/(T_1 - T_2)$$

- b) Putem considera, că la echilibru, căldura care se scurge din exterior în casă devine egală cu căldura care este scoasă din casă, adică $Q_2 = A(T_1 - T_2)$. Dacă introducem această expresie în ecuația eficienței scrisă mai sus se obține o ecuație de gradul 2 în T_2 care conduce la expresia lui T_2 cerută

$$\frac{A(T_1 - T_2)}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} ; \quad A(T_1 - T_2)^2 - T_2 W = 0$$

$$AT_2^2 - (W + 2T_1 A)T_2 + AT_1^2 = 0 ; \quad T_2^2 - \left(\frac{W}{A} + 2T_1\right)T_2 + T_1^2 = 0$$

$$T_2 = \frac{\left(\frac{W}{A} + 2T_1\right) \pm \sqrt{\left(\frac{W}{A} + 2T_1\right)^2 - 4T_1^2}}{2} = T_1 + \frac{1}{2} \left[\frac{W}{A} \pm \sqrt{\frac{W^2}{A^2} + 4 \frac{WT_1}{A}} \right]$$

și pentru că $T_2 < T_1$ se ia soluția cu minus, adică

$$T_2 = T_1 + \frac{1}{2} \left[\frac{W}{A} - \sqrt{\left(\frac{W}{A}\right)^2 + 4T_1 \frac{W}{A}} \right]$$

- c) Când aparatul funcționează 30 % din timp înseamnă că W extras din ecuația de la punctul (b) este :

$$W_{30\%} = A \cdot \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_2} = A \cdot \frac{10^2}{293} = A \cdot \frac{100}{293}$$

Dacă raportul funcționează continuu, lucrul total obținut ar fi

$$W = W_{30\%} \cdot \frac{100}{30} = A \cdot \frac{100}{293} \cdot \frac{100}{30} \approx 1,137 A$$

iar T_1 obținut din formula de mai sus este :

$$W = \frac{A}{T_2} (T_1 - T_2)^2 \quad ; \quad WT_2 = AT_1^2 - 2AT_1T_2 + AT_2^2 \quad \text{sau}$$

$$AT_1^2 - 2AT_1T_2 + AT_2^2 - WT_2 = 0 \quad ; \quad T_1^2 - 2T_1T_2 + (T_2^2 - T_2 \frac{W}{A}) = 0$$

$$T_1 = T_2 + \sqrt{T_2^2 - T_2^2 + T_2 \frac{W}{A}} = T_2 + \sqrt{T_2 \frac{W}{A}} \quad (\text{semnul radicalului}$$

este luat plus deoarece $T_1 > T_2$; deci cu $T_2 = 293 \text{ K}$

$$T_1 = 293 + \sqrt{293 \cdot \frac{100}{30} \cdot \frac{1}{293}} = 293 + 18,26 = 38,26^\circ\text{C}$$

d) Iarna ciclul este inversat, adică $Q_2 = P + Q_1$ și $Q_2/T_2 = Q_1/T_1$
La echilibru, $Q_2 = A(T_2 - T_1)$ așa că din relația anterioară :

$$T_2 - T_1 = \sqrt{T_2 \frac{W}{A}} \quad \text{și}$$

$$T_1 = T_2 - \sqrt{T_2 \frac{W}{A}} = 293 - \sqrt{293 \cdot 1,1377} = 275 \text{ K} = 2^\circ\text{C}$$

Orice ciclu reversibil Carnot poate fi împărțit, prin desenarea unor adiabate și izoterme, într-o infinitate de cicluri Carnot mai mici, dar aria ciclului ABCD se calculează din suma ariilor ciclurilor infinite mici așa cum se vede în figura 14.

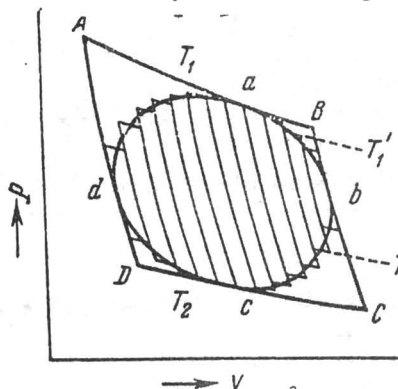


Fig. 14 Ciclu Carnot împărțit într-o infinitate de mici cicluri infinitezimale Carnot

Pentru un ciclu Carnot infinit mic și reversibil :

$$\frac{\oint Q_1}{T_1} - \frac{\oint Q_2}{T_2} = 0 \quad (24)$$

unde dQ/T este o căldură elementară redusă.

Prin însumarea expresiei (24) pentru toate ciclurile infinite

nici se obține

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \quad (25)$$

Diferența între integralele căldurilor reduse absorbite ($\frac{\delta Q_1}{T_1}$) și a căldurilor reduse cedate ($\frac{\delta Q_2}{T_2}$) reprezintă suma algebrică a tuturor căldurilor reduse pe ciclul reversibil, adică :

$$\oint_{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (26)$$

Pentru un ciclu Carnot ireversibil :

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad (27)$$

Exemplu 43

O turbină cu vaporii lucrează cu o temperatură de intrare a vaporilor de 400°C și cu o temperatură de ieșire de 150°C .

Care este cantitatea maximă de lucru pe care o efectuează turbina prin cantitatea de căldură Q ? În ce condiții se poate efectua lucru maxim ?

Rezolvare

Inegalitatea Clausius stabilește că $Q_1/T_1 - Q_2/T_2 \leq 0$; de unde $Q_2 \geq Q_1 \cdot T_2/T_1$.

Lucrul mecanic extern efectuat este :

$$W = Q_1 - Q_2 \leq \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) Q_1 \leq \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) Q_1$$

Înlocuind temperaturile $T_1 = 673 \text{ K}$ și $T_2 = 423 \text{ K}$

$$W_{\text{max}} = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) Q_1 = 0,37 Q$$

Se obține lucrul maxim, W_{max} , dacă și numai dacă ciclul este reversibil.

și pentru orice ciclu ireversibil

$$\oint_{\text{irev.}} \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (28)$$

Aceasta se numește inegalitatea lui Clausius.

Ecuațiile (26) și (28) constituie o altă posibilitate de

formulare a principiului II al termodinamicii cunoscută sub numele de "creștere de entropie în sisteme izolate".

Astfel, conturul integralei (26) poate fi împărțit în două integrale

$$\oint_{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^a}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q^b}{T} = 0 \quad (29)$$

corespunzător figurii 15., de unde

$$\int_1^2 \frac{\delta Q^a}{T} = - \int_2^1 \frac{\delta Q^b}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^b}{T} \quad (30)$$

ceea ce demonstrează că suma căldurilor reduse într-o tranziție

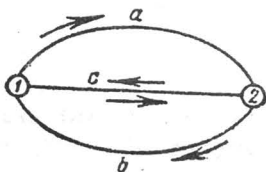


Fig.15 Schema unui proces ciclic.

a unui sistem de-a-lungul unei curbe de echilibru de la starea 1 la starea 2, nu depinde de drumul urmat de proces ci numai de starea inițială și finală.

În consecință integrala căldurilor reduse elementare, într-un proces de echilibru, este egală cu variația unei funcții de stare, adică

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = S_2 - S_1 \quad (31)$$

în timp ce integranta este chiar diferențiala funcției S, entropie,

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{echil}} = dS \quad (32)$$

Aceste două expresii (31) și (32) definesc noua funcție de stare numită entropie.

Entropia este o funcție de stare a unui sistem, Variația sa este egală cu suma căldurilor infinitezimale reduse absorbite de sistem într-un proces de echilibru și este o diferențială totală exactă. Entropia este o funcție finită și continuă de stare

Ea se măsoară în aceleași unități ca și capacitatea calorică ($J/K.mol$). Așa cum se știe căldura infinitesimală, δQ , nu este o diferențială totală exactă, în timp ce prin împărțire cu T ea devine o diferențială totală exactă, așa cum se vede din ecuația (32). Deci factorul integrant este $1/T$. Entropia este o funcție omogenă de ordinul unu în raport cu variabilele extensive :

$$S = S(E, V, n_1, n_2 \dots n_i) \quad (33)$$

Ea este o funcție monotonă crescătoare, deoarece

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) = \frac{1}{T} > 0 \quad (34)$$

În sistemele izolate în care $E = ct$, $V = ct$ și $n_1, n_2 \dots n_i = ct$ entropia crește în toate procesele naturale pentru că din ecuația (34) rezultă :

$$dS_{E,V,n} > 0 \quad (35)$$

Ea atinge valoarea maximă la echilibru unde :

$$dS_{echil} = 0 \quad \text{și} \quad d^2S < 0 \quad (36)$$

Relația (34) se poate obține și din următorul raționament.

Dacă se presupune că o cale 1-a-2 (fig. 15) a unei tranziții ciclice este de neechilibru, deci ireversibilă. În timp ce drumul 2-b-1 este de echilibru, întregul proces ciclic se consideră ireversibil. Corespunzător ecuației (28)

$$\oint_{irev} \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} < 0 \quad (37)$$

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} - \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} < 0 \quad (38)$$

deci

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} < \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} \quad (39)$$

Dar membrul drept din ecuația (39) se poate înlocui cu expresia echivalentă din ecuația (31), adică

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irev}} < S_2 - S_1 \quad (40)$$

sau scrisă sub forma diferențială

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irev}} \quad (41)$$

Si dacă scriem împreună ecuațiile (41) și (32)

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (42)$$

În cazul în care procesul are loc în sistem izolat adiabetic se regăsește ecuația (35) scrisă în forma sa generală diferențială :

$$dS \geq 0 \quad \text{și} \quad d^2S \leq 0 \quad (43)$$

sau integrala :

$$S_2 - S_1 \geq 0 \quad ; \quad S_2 \geq S_1 \quad (44)$$

expresie care precizează că entropia unui sistem izolat adiabetic este constantă pentru procese de echilibru și crește întotdeauna în procese de neechilibru. Cu alte cuvinte procesele adiabatice de echilibru sunt izoentropice.

Investigarea entropiei ne permite să precizăm direcția de desfășurare a unui proces. Dacă entropia crește, pentru orice proces în sistem izolat, atunci procesul este posibil ; dacă ea descrește procesul este imposibil.

În cazul sistemelor neizolate, deci sisteme care schimbă lucru și căldură cu mediul înconjurător se pot înregistra și scăderi de entropie (atunci când se cedează mediului lucru sau căldură și entropia acestuia crește). Acest lucru se poate exemplifica în cazul destinderii unui gaz și comprimării lui la starea inițială într-un cilindru în care pistonul se mișcă cu frecare pe pereți producând căldura echivalentă acestei frecări și această căldură este cedată în mod ireversibil mediului ambiant.

Ea se notează cu $\delta Q'$ (căldura necompensată) iar criteriul de proces natural conduce la ecuația :

$$dQ' = TdS - \delta Q > 0 \quad (45)$$

sau dacă notăm $\delta Q' = d_i S$ și $\delta Q = d_e S$:

$$TdS = d_i S + d_e S \quad (46)$$

în timp ce ecuația :

$$\delta Q' = TdS - \delta Q < 0 \quad (47)$$

ar corespunde proceselor imposibile.

În cazul unui sistem izolat $\delta Q = 0$ și deci

$$\delta Q' = TdS > 0 \quad (48)$$

și cum $T > 0$ urmează că $dS > 0$ (sistem izolat) ceea ce corespunde principiului II al termodinamicii de creștere a entropiei.

În cazul în care procesele decurg la entropie constantă

($dS = 0$, procese în sisteme mecanice)

$$\delta Q' = - \delta Q > 0 \quad (49)$$

ceea ce arată că în aceste condiții trebuie să se degaje căldură.

3.4. Natura statică a principiului II al termodinamicii

Metoda termodinamică, dezvoltată până acum, poate fi aplicată numai sistemelor macroscopice și nu poate fi aplicată sistemelor alcătuite dintr-un număr mic de molecule ca de exemplu unități, zeci sau sute de molecule. Și asta se datorează faptului că, în astfel de sisteme mici, dispăre diferența între căldură și lucru mecanic. În același timp ideea de unică direcționare a proceselor se anulează și afirmația asupra imposibilității de desfășurare a procesului într-o direcție se înlocuiește cu ideea desfășurării probabile a procesului în ambele direcții. Numai mișcarea pur mecanică a moleculelor este reversibilă și nu are o direcție predominantă. În cazul în care există o distribuție uniformă a moleculelor în volum, în mod inevitabil, există deviații de la această stare ; distribuția uniformă a moleculelor între

diferitele părți ale unui volum este privită ca o medie în timp. În fiecare moment, ca rezultat al mișcării haotice a moleculelor poate avea loc o concentrare a moleculelor într-o parte a volumului și o descreștere a concentrației în altă parte. O stare macroscopică, definită de anumite valori ale parametrilor de stare, poate exista la diverse distribuții ale moleculelor, pe care le putem numi microstări. Probabilitatea de existență a fiecărei macrostări este proporțională cu numărul de microstări, care alcătuiesc macrostarea respectivă.

Acest număr se numește probabilitate termodinamică.

Fizica statistică folosește această cantitate ca o măsură a probabilității de stare. Probabilitatea termodinamică pentru diferite stări ale sistemelor moleculare este un număr foarte mare.

Pentru tranziția de probabilitate matematică, valoarea probabilității termodinamice trebuie împărțită cu numărul total al tuturor distribuțiilor posibile ale moleculelor corespunzătoare unei stări date și valoarea sa este foarte mică.

Să considerăm un sistem format din N molecule care ocupă volumul V ; jumătate din volumul V este ocupat de N_1 molecule în timp ce cealaltă jumătate este ocupată de $N_2 = N - N_1$ molecule. Numărul de distribuții posibile ale diferitelor numere de molecule, repartizate între cele două jumătăți de volum (adică numărul de microstări), Ω , se determină cu ajutorul formulei probabilității termodinamice

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \quad (50)$$

Presupunând că avem un număr total de molecule egal cu 40 și că în jumătate de volum se găsesc 19 molecule iar în cealaltă jumătate 21, probabilitatea termodinamică este $13,3 \cdot 10^{10}$ în timp ce probabilitatea pentru distribuție egală în cele două subvolum

este $14 \cdot 10^{10}$. Raportul lor, $13,3/14 = 0,95$, arată că distribuția 19-21 este de 0,95 ori mai puțin probabilă ca distribuția 20-20. Probabilitatea matematică este foarte mică, valoric. Astfel, probabilitatea matematică ca densitatea unui 1 mm^3 de gaz să difere față de densitatea medie a 1 cm^3 de gaz cu 0,01 % este de ordinul 10^{-69} , adică practic zero.

Aceste mici deviații locale statistice de la valorile medii pot apare oricând și oriunde. Astfel de fluctuații ale densității aerului, spre exemplu, explică difuzia razelor de soare de către atmosfera pământului, manifestată prin apariția colorației roșia-tice la răsăritul și la apusul soarelui, și albastru în mijlocul zilei.

Radiațiile cu lungime de undă mare sunt difuzate mai puternic așa că lumina primită este mai bogată în aceste radiații.

Câteodată deviațiile de la valoarea medie sunt așa de mari încât devin apreciabile pentru întreaga masă a sistemului, ca de exemplu, fluctuațiile de densitate ale substanțelor în regiunea critică, care conduc la fenomenul de opalescență. Astfel, deviația medie de densitate de la valoarea medie a densității pentru CO_2 în punctul critic este de 1,6 %.

Din aceste exemple de fluctuații, pentru sistemele mari, mai puțin probabile, dar pentru sistemele mici, mult mai probabile, se vede că principiul II al termodinamicii nu este o lege absolută a naturii ca primul principiu, ci este o lege statistică care s-a stabilit cu un înalt grad de acuratețe, pentru sisteme alcătuite dintr-un mare număr de molecule.

Natura statistică a principiului II al termodinamicii a fost stabilită de Boltzman, care a explicat în acest mod contradicția între reversibilitatea mișcării mecanice și ireversibilitatea și unidirecționalitatea proceselor reale fizice sau chimice.

El a studiat cantitativ abaterile de la această lege combătând ideea negtiințifică a morții termice a Universului lansată de R.Clausius.

Clausius a considerat că principiul II al termodinamicii este un principiu absolut. În mod nepermis (el este unul din descoperitorii principiului II) el extinde postulatul său la Univers pe care îl considera un sistem izolat și nelimitat în timp, și formulează principiul II în forma : "... entropia Universului tinde la maximum ". Din această formulare decurg două concluzii :

1. într-un interval suficient de mare Universul va atinge o astfel de stare, pentru care entropia va înregistra valoarea maximă ; starea aceasta va fi o stare de echilibru și toate procesele vor înceta ; va rămâne numai materie și energie uniform distribuate în spațiu. Evoluția ulterioară a Universului se oprește și se instalează "moartea termică a universului".
2. Deoarece în prezent Universul este departe de "moartea termică", deși evoluează în această direcție, atunci, el, Universul a avut un început ca rezultat al unei acțiuni creative care nu ascultă de legile naturii.

Concluzia lui Clausius în legătură cu moartea termică a Universului este eronată deoarece el extinde proprietățile termodinamice ale sistemelor izolate la Univers, care este nelimitat în spațiu și timp.

Lucrările lui Boltzman, care a stabilit natura statistică a principiului II, arată posibilitatea și necesitatea prezenței în Univers a deviațiilor de la cerințele principiului II pentru sisteme în echilibru de orice mărime. Ideea de călătorie a Universului către o stare de echilibru totală este incorectă.

Si pentru că s-au stabilit limitele de aplicabilitate ale principiului II, trebuie stabilită legătura între entropie și probabilitatea termodinamică.

Probabilitatea termodinamică de stare, Ω , și entropia, S , a unui sistem izolat măsoară tendința sistemului de a atinge echilibrul. Amândouă cantitățile cresc în procese ireversibile, și ating valoarea maximă în starea de echilibru a sistemului. Deci trebuie să existe o relație cantitativă între aceste două mărimi.

Pentru a stabili această corelație se ține seama de caracterul aditiv al entropiei, care pentru un sistem se calculează ca suma entropiilor subsistemelor în echilibru și de probabilitatea globală a sistemului care se calculează ca produs al probabilităților individuale ale celor două subsisteme.

Deci, dacă un sistem în echilibru, de probabilitate Ω și entropie S , este alcătuit din două subsisteme de probabilități Ω_1 și Ω_2 și entropiile S_1 și S_2 atunci :

$$S = S_1 + S_2 \quad (51)$$

și
$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad (52)$$

Deoarece $S = f(\Omega)$, $S_1 = f(\Omega_1)$ și $S_2 = f(\Omega_2)$, atunci :

$$S = f(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) \quad (53)$$

Soluția unei astfel de ecuații este o ecuație de tip Boltzmann :

$$S = k \ln \Omega + C \quad (54)$$

Pentru a stabili valoarea constantei C se derivează ecuația (53)

$$f'(\Omega_1 \cdot \Omega_2) \cdot \Omega_2 = f'(\Omega_1) \cdot \Omega_2 ; f'(\Omega_1 \cdot \Omega_2) \Omega_1 = f'(\Omega_2) \cdot \Omega_1 \quad (55)$$

Dacă se împart cele două derivate se obține :

$$\frac{f'(\Omega_1)}{f'(\Omega_2)} = \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \quad (56)$$

sau
$$\Omega_1 f'(\Omega_1) = \Omega_2 f'(\Omega_2) = \dots \text{ct.} \quad (57)$$

sau în general $\Omega f'(\Omega) = ct$; $f'(\Omega) = ct/\Omega$, care integrată nedefinit, deci până la o constantă conduce la $f(\Omega) = ct \ln \Omega$ deci :

$$S = ct \ln \Omega \quad (58)$$

deci constanta C din ecuația (54) este : $C = 0$ și egalitatea se numește postulatul lui Boltzman.

Pentru a găsi valoarea constantei "ct." din ecuația (58) se consideră un sistem format dintr-un mol de gaz ideal conținut într-o incintă de volum V_1 . A doua incintă de volum identic este vidată. Dacă se deschide peretele despărțitor între cele două incinte, gazul se repartizează uniform ocupând un volum $V_2 = 2V_1$. Considerând că expansiunea se face izoterm și reversibil.

Variația de entropie care însoțește procesul de expansiune este :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \right] + \frac{P}{T} dV = \frac{RT}{VT} dV = R \frac{dV}{V} \quad (59)$$

$$\text{și} \quad \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV \Rightarrow S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (60)$$

$$\text{și dacă } V_2 = 2V_1 \quad S_2 - S_1 = R \ln 2 \quad (61)$$

În același timp, conform ecuației (58)

$$S_2 - S_1 = Ct \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \quad (62)$$

și dacă considerăm că există proporționalitate între probabilitatea termodinamică și cea matematică, atunci :

$$S_2 - S_1 = Ct \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = ct \ln \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^N} \quad (63)$$

care derivă din faptul că probabilitatea ca o moleculă să se găsească într-un compartiment este $1/2$; probabilitatea ca N molecule să se găsească într-un compartiment este $(1/2)^N$, iar probabilitatea ca o moleculă să se găsească în cele două incinte este 1 iar a N molecule este 1^N .

Deci ecuația (63) devine :

$$S_2 - S_1 = ct \cdot N \ln 2 \quad (63')$$

și dacă se identifică cu ecuația (61) rezultă

$$R = ct \cdot N \quad \text{de unde} \quad ct \cdot \frac{R}{N} = k = \text{constanta Boltzman}$$

Așa că ecuația care stabilește legătura între entropie și probabilitatea termodinamică este :

$$S = k \ln \Omega \quad (64)$$

În acest capitol s-a demonstrat caracterul statistic al principiului II, care apare evident prin interpretarea corectă a rezultatelor calculelor termodinamice ca în exemplul care urmează .

Exemplul 44

Să considerăm că se poate transfera : a) 1 joule de căldură și b) 10^{-18} j de căldură de la un corp cu temperatura $T_1 = 301$ K la un alt corp cu temperatura 300 K.

Să se calculeze, în ambele cazuri, probabilitatea ca energia să treacă de la corpul cald la corpul rece.

Rezolvare

$$a) \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = \frac{1}{300} - \frac{1}{301} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ J/K}$$

Raportul probabilităților între starea finală și inițială, extras din ecuația (62) este :

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = e^{\frac{\Delta S}{k}} = e^{\frac{1,1 \cdot 10^{-5} \text{ J/K}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}}} = 10^{18}$$

Dacă se recurge la un calcul matematic

$$\frac{\Omega_1 + \Omega_2}{\Omega_1} = \frac{1 + e^{10^{18}}}{1} \quad \text{din care}$$

probabilitatea ca energia să nu treacă de la corpul cald la corpul rece este :

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_1 + \Omega_2} = \frac{1}{1 + e^{10^{18}}} \simeq 1 : e^{10^{18}}$$

care înseamnă că această probabilitate este neglijabilă. Deci căldura trece de la corpul cald la rece până la atingerea echilibrului marcat la egalizarea temperaturilor (conform principiului zero).

$$b) \Delta S = 10^{-18} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{301} \right) = \frac{10^{-18}}{90 \cdot 300} = 1,1 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-18} \text{ J/K}$$

$$\Delta S = 1,1 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$\frac{\Delta S}{k} = \frac{1,1 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} \approx 1$$

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = e \quad ; \quad \frac{\Omega_2 + \Omega_1}{\Omega_1} = \frac{e+1}{1} = \frac{3,7}{1}$$

Deci probabilitatea ca energia să nu treacă de la corpul cald la rece ar fi

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_1 + \Omega_2} = \frac{1}{3,7} = \frac{10}{37} \quad ;$$

deci din 37 de cazuri posibile numai în 10 are loc transferul de căldură de la corpul cald la corpul rece, iar în zece cazuri nu se observă acest transfer.

3.5. Metode de calcul a entropiei.

Ecuatiile $\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = S_2 - S_1$ și $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = dS$, introduse în paragraful 3.4., definesc entropia și sunt ecuațiile inițiale care permit calcularea termodinamică a variațiilor de entropie ale unui proces ce se desfășoară într-un sistem termodinamic.

Valorile absolute ale entropiei se pot calcula folosind postulatul lui Planck sau utilizând metoda mecanicii statistice cuantice.

3.5.1. Calcularea entropiei gazului perfect și a entropiei de amestecare a gazelor perfecte.

Dacă se consideră că parametrii asociați entropiei sunt E , V și λ sau H , P și λ și dacă considerăm că procesul în care este implicat un sistem real este reversibil atunci putem scrie că variația infinitesimală de entropie este :

$$dS = \frac{dE + PdV}{T} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] dV \right\} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \quad (65)$$

și

$$dS = \frac{H - VdP}{T} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right] dP \right\} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \quad (66)$$

Dacă considerăm că parametrii asociați entropiei sunt V , T și λ sau T , P și λ , atunci variația elementară de entropie se scrie :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \quad (67)$$

și

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \quad (68)$$

și dacă identificăm coeficienții ecuațiilor (65) și (67) sau (66) și (68) atunci se obțin expresiile derivatelor parțiale ale entropiei în raport cu parametrii de stare :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = \frac{C_{V,\lambda}}{T} ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = \frac{C_{P,\lambda}}{T} ; \quad (69)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} - \frac{\ell_{T,\lambda}}{T} \right] \quad (70)$$

care se prelucrează : inițial se amplifică expresia cu T, adică

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P \quad (71)$$

după care se mai derivatează încă odată în raport cu T :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda} \quad (72)$$

Dacă expresia (69) se amplifică cu T și se operează derivarea în raport cu V, se obține :

$$T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \quad (73)$$

care introdusă în (72) conduce la o expresie simplificată pentru variația $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda}$ și anume :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda} \quad (74)$$

În mod similar se obține și valoarea lui $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V \right] \quad (75)$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V \quad (76)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} + T \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \quad (77)$$

și

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \quad (78)$$

pentru că din ecuația (69) :

$$T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} \quad (79)$$

Ecuațiile (74) și (78) se numesc ecuațiile lui Maxwell.

În același timp :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \frac{\Delta E_{T,\lambda}}{T} \quad (80)$$

și

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \frac{\Delta H_{T,P}}{T} \quad (81)$$

În cazul unui proces de vaporizare ($\ell \rightleftharpoons v$) pentru un număr restrâns de solvenți organici neasociați, ecuația (81) conduce la o

valoare constantă a entropiei și anume :

$$\Delta^{\text{v}}S = \frac{\Delta^{\text{v}}H}{T_f} = 21 \text{ cal/mol.K}$$

Această regularitate a căpătat denumirea de regula Trouton.

Pentru procesul de solidificare ($\ell \rightarrow s$) regula lui Richards stabilește că entropia de solidificare are valori constante pe clase de substanțe. Astfel (J. Nyvlt, 1976), entropia de solidificare pentru elementele metalice este 9,2 cal/atom gram, K, pentru compuşii anorganici este cuprinsă între 20,9-29,3 cal/mol.K și 37,7-58,6 cal/mol K (cel mai adesea 56,5) pentru compuşii organici.

Exemplu 45

Să se calculeze variația de entropie la vaporizarea unui mol de benzen la temperatura sa normală de fierbere $t = 80^{\circ}\text{C}$ dacă entalpia de vaporizare la această temperatură este 7350 cal.

Rezolvare :

Schema procesului este : $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$

Procesul este izoterm-izobar : $t = 80^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$.

Cum expresia variației de entropie pentru procese reversibile izoterme-izobre este :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \Delta H = \frac{\Delta^{\text{v}}H}{T_f} = \frac{7350}{353} = 20,8 \text{ cal/mol K}$$

Exemplu 46

Entropia unui lichid la $P = 0,05 \text{ atm}$ și $t = 32^{\circ}\text{C}$ este $S^{\ell} = 0,52 \text{ kJ/Kg.K}$. Presupunând că vaporii lichidului se comportă ca un gaz ideal, să se calculeze entropia vaporilor la 32°C și $0,05 \text{ atm}$, știind că entalpia de vaporizare este 2422,12 kJ/Kg.

Rezolvare

$$\Delta S = S^{\text{g}} - S^{\text{l}} = \frac{\Delta^{\text{v}}H}{T} = \frac{2422,12 \text{ kJ/Kg}}{305 \text{ K}} = 7,94 \text{ kJ/Kg.K}$$

$$S^{\text{g}} = S + S^{\text{l}} = 0,52 + 7,94 = 8,46 \text{ kJ/Kg.K}$$

Exemplu 47

Temperaturile normale de fierbere ale CCl_4 , CHCl_3 și H_2S sunt $76,7^{\circ}\text{C}$, $61,5^{\circ}\text{C}$ respectiv $-59,6^{\circ}\text{C}$. Să se calculeze căldurile molare de vaporizare a fiecărui lichid presupunând că toate cele trei lichide respectă regula Trouton

Rezolvare:

$$\Delta^{\circ}H_{\text{CCl}_4} = 21 \text{ cal/mol}$$

Deci :

$$\Delta^{\circ}H_{\text{CCl}_4} = 21 \text{ cal/mol} \cdot K \cdot 349,86 \text{ K} = 7,347 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta^{\circ}H_{\text{CHCl}_3} = 21 \text{ cal/mol} \cdot K \cdot 334,66 \text{ K} = 7,027 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta^{\circ}H_{\text{H}_2\text{S}} = 21 \text{ cal/mol} \cdot K \cdot 213,56 \text{ K} = 4,484 \text{ kcal/mol}.$$

Exemplu 48

Două corpuri solide identice, de aceeași capacitate C_p și cu temperaturile inițiale T_1 și T_2 sunt folosite ca surse de căldură pentru producerea de lucru mecanic. Să se găsească lucrul mecanic maxim care se poate obține.

Rezolvare

Cum energia se conservă înseamnă că $W = -C_p(T_f - T_1) - C_p(T_f - T_2) = C_p(T_1 + T_2 - 2T_f)$ unde T_f este temperatura finală a sistemului.

Din principiul doi al termodinamicii știm că :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_1} + C_p \ln \frac{T_f}{T_2} > 0, \text{ deci}$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} > 0 \text{ de unde } T_f > \sqrt{T_1 \cdot T_2}$$

și lucrul cerut este :

$$W_{\text{max}} = C_p(T_1 + T_2 - 2 \sqrt{T_1 \cdot T_2})$$

Pentru gazul ideal ecuațiile (65) și (66) se scriu în forma simplificată :

$$dS = C_v d \ln T + R d \ln V + d\left(\frac{\Delta E_{T,P}}{T}\right) \quad (82)$$

$$dS = C_p d \ln T - R d \ln P + d\left(\frac{\Delta H_{T,P}}{T}\right) \quad (83)$$

Dacă considerăm că procesele care au loc sunt transformări de stare și dacă se integrează nedefinit expresiile (82) și (83), atunci :

$$S = S_0 + C_v \ln T + R \ln V \quad (84)$$

și

$$S = S_0 + C_p \ln T - R \ln P \quad (85)$$

unde S_0 și S'_0 sunt constantele entropice ale gazului ideal.

Principiul II nu permite calcularea constantelor entropice, și deci, nici a valorii absolute a entropiei.

Dar una din constantele de integrare se poate elimina prin substituirea în ecuația (70) a lui $C_p = C_v + R$ și a lui

$R \ln T = R \ln \frac{PV}{R} = R \ln P + R \ln V - R \ln R$ și compararea ecuației care se obține cu ecuația (69), adică

$$S = S'_0 + (C_v + R) \ln T - R \ln P = S'_0 + C_v \ln T + R \ln P + R \ln V - R \ln R - R \ln P \quad (86)$$

de unde :

$$S_0 = S'_0 - R \ln R \quad (87)$$

Ecuațiile (84) și (85) sunt imprecise și pentru gaze ideale deoarece C_v și C_p pe intervale mari de temperatură variază cu aceasta. Utilizarea ecuațiilor (84), (85) este posibilă în intervale mici de temperatură și numai la presiuni joase.

Dacă integrarea ecuațiilor (82) și (83) se face definit, între valori bine precizate ale parametrilor de stare atunci :

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (88)$$

sau

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (89)$$

În transformările izobare sau izocore, variațiile de entropie se calculează prin expresiile :

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{sau} \quad S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (90)$$

în timp ce în procesele izoterme-izobare sau izoterme-izocore reversibile variația de entropie este :

$$\Delta S = \frac{\Delta E_{T+V}}{T} \quad \text{sau} \quad \Delta S = \frac{\Delta H_{T,P}}{T}$$

identice cu ecuațiile (80) și (81).

În reacțiile chimice, considerate ca procese ce au loc reversibil în sisteme izolate, variația de entropie se calculează

ca mărime de bilanț între entropiile produșilor de reacție și entropiile reactanților, edică :

$$\left(\frac{dS}{d\lambda}\right)_{T,P} = \Delta S_{T,P} = \sum_{i=1}^n \nu_i' \bar{S}_i' - \sum_{i=1}^n \nu_i \bar{S}_i \quad (91)$$

Exemplu 49

Să se calculeze variația de entropie, ΔS , la 298 K, a reacției:



dacă se cunosc valorile absolute ale entropiilor reactanților și produșilor de reacție și anume :

$$S_{\text{SO}_2}^{\circ} = 248,53, \quad S_{\text{O}_2}^{\circ} = 205,03 \text{ și } S_{\text{SO}_3}^{\circ} = 256,23 \text{ j/mol, K}$$

Rezolvare

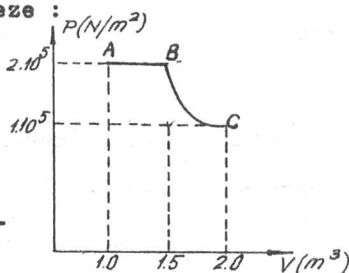
$$\begin{aligned} \Delta S &= 2 S_{\text{SO}_3}^{\circ} - 2 S_{\text{SO}_2}^{\circ} - S_{\text{O}_2}^{\circ} = 2 \cdot 256,23 - 2 \cdot 248,53 - 205,03 = \\ &= -189,63 \text{ j/K} \end{aligned}$$

Exemplu 50

0,081 Kmoli de He se găsesc inițial la 27°C și $P = 2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$; gazul considerat ideal este supus unor transformări constituite din: o expansiune la presiune constantă AB și o expansiune adiabatică pe porțiunea BC din figură. Să se calculeze :

- lucrul în expansiune izobară $A \rightarrow B$
- variația de energie internă în expansiunea AB ;
- cantitatea de căldură absorbită pe $A \rightarrow B$
- variația de entropie în procesul adiabatic $B \rightarrow C$ și presiunea finală.

Capacitățile calorice sunt : $C_V = 3R/2$ și $C_P = 5R/2$



Rezolvare

- $W_{AB} = P_A (V_B - V_A) = 2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 0,5 \text{ m}^3 = 10^5 \text{ j}$
- Creșterea de energie internă este

$$\Delta E = C_V dT = C_V P_A (V_B - V_A) / R = \frac{3R}{2} \cdot 2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot \frac{0,5 \text{ m}^3}{R} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ j}$$

- $Q = \Delta E - W = 2,5 \cdot 10^5 \text{ j}$

- Ecuatia adiabatei este $PV^\gamma = \text{ct}$ cu $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$

Scrisă în punctele B și C de pe adiabata BC

$$P_B \cdot V_B^{\gamma} = P_C \cdot V_C^{\gamma} \quad \text{și} \quad P_C = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma} \cdot P_B = 1,24 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

În procesul de expansiune adiabatică reversibilă $\Delta S = 0$.

Acest lucru se poate demonstra și prin calcul :

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_C}{T_B} + nR \ln \frac{V_C}{V_B} = nC_V \ln \frac{T_C V_C^{\gamma-1}}{T_B V_B^{\gamma-1}} = 0$$

Exemplu 51

Se consideră un gaz care este supus unui proces de laminare (expansiune, curgere a gazului prin pori, tuburi de diametre mici sau orificii) adiabatic de la presiunea inițială P_i și volumul inițial V_i la presiunea constantă P_f și volumul constant V_f .

a) Să se demonstreze că la diferența de presiune, $\Delta P = P_f - P_i$, diferența de temperatură între cele două zone de temperatură și presiune diferite are expresia :

$$\Delta T = \frac{V}{C_P} (T\alpha - 1) \Delta P \quad \text{cu} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

b) Folosind rezultatul de mai sus să se discute posibilitatea de folosire a procesului pentru a se răci un gaz ideal și un gaz ceva mai real a cărui ecuație de stare este $P = RT/(V-b)$.

Rezolvare

În capitolul 2.4.2. s-a demonstrat că procesul de laminare adiabatică a unui gaz este un proces izentalpic deci $H_f = H_i$, adică $dH = 0$.

Din ecuația (66) se știe că

$$dS = \frac{dH - VdP}{T} \quad \text{de unde} \quad dH = TdS + VdP = 0$$

$$\text{Pe de altă parte : } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

folosind ecuația (78) și atunci :

$$TdS + VdP = T \left[\frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \right] + VdP = 0 \quad ,$$

$$C_P dT = \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] dP \quad \text{de unde}$$

$$dT = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] dP = \frac{V}{C_P} [T\alpha - 1] dP$$

Pentru o diferență oarecare de presiune ΔP , se poate scrie :

$$\Delta T = -\frac{V}{C_P} (T\alpha - 1) \Delta P$$

b) Pentru un gaz ideal $PV = nRT$; $PdV = nR dT$, $n = 1$;

$$dV/dT = R/P \text{ și } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{PV} = \frac{1}{T}$$

$$\text{Deci } \Delta T = \frac{V}{C_P} (1-1) \Delta P = 0$$

Deci, în cazul gazului ideal, procesul nu poate fi folosit pentru răcirea acestuia.

Pentru gazul a cărui ecuație de stare este $P = RT/(V-b)$,

$$PV-Pb = RT ; PdV = R dT ; \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{RT}{P} \right)_P = \frac{R}{P} = \frac{R}{\frac{RT}{V-b}}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{V-b}{T} ; \alpha = (1/V) \left(\frac{V-b}{T} \right)$$

Deci :

$$\Delta T = \frac{V}{C_P} \left(\frac{V-b}{V} - 1 \right) \Delta P = \frac{1}{C_P} (V-b-V) \Delta P = - \frac{b \Delta P}{C_P}$$

Cum pentru procesul de laminare a gazului $\Delta P < 0$; $P_2 - P_1 < 0$;
 $P_2 < P_1$ rezultă că $\Delta T > 0$; $T_2 - T_1 > 0$ $T_2 > T_1$, deci acest gaz nu poate fi răcit prin acest proces.

Expresiile variațiilor de entropie obținute pentru gazul ideal pot fi folosite pentru gazul real, dacă se utilizează ecuații de stare corespunzătoare, și, deasemenea, pentru stări condensate.

Exemplu 52

Să se calculeze variația de entropie în procesul de încălzire al unui atom-gram de Al de la 25 la 600°. Capacitatea calorică atomică a Al variază cu temperatura după o ecuație de forma :

$$C_P = 5,006 + 0,002564 T$$

Rezolvare

$$\Delta S = \int_{298}^{873} \frac{C_P}{T} dT = 5,006 \cdot 2,303 \lg \frac{873}{298} + 0,002564 (873-298)$$

$$= 5,38 + 1,47 = 6,85 \text{ cal/atom.gram.K}$$

Expresiile variațiilor de entropie permit aprecierea acestora în tranzițiile lichidelor subrăcite în solide.

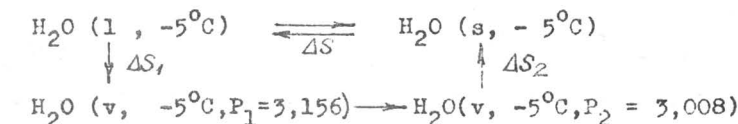
Exemplu 53

Apa lichidă, subrăcită la -5°C se evaporă reversibil. La această temperatură, presiunea sa de vapori este $P_1 = 3,156$ mm Hg. Vaporii se destind izoterm până la presiunea $P_2 = 3,008$ mm Hg, care este presiunea vaporilor saturați de deasupra apei. În final, vapcrii se

condensează la -5°C . Să se calculeze variația de entropie în procesul de solidificare a H_2O la -5°C și să se arate cum este respectat principiul II. Căldura de solidificare la 0°C este -1438 cal/mol și $C_p^s = 9 \text{ cal/mol.K}$, $C_p = 18 \text{ cal/mol.K}$.

Rezolvare.

Schema procesului este următoarea :



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

Inițial trebuie calculată căldura de solidificare la -5°C cu ajutorul ecuației Kirchoff :

$$\Delta^{\text{H}}(-5^{\circ}\text{C}) = \Delta^{\text{H}}(0^{\circ}\text{C}) + \Delta C_p(T-T_0) \quad \text{adică}$$

$$\Delta^{\text{H}}(-5^{\circ}\text{C}) = -1438 - 9(-5) = -1393 \text{ cal/mol}$$

și astfel :

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta^{\text{V}}_{\text{H}}}{T} = \frac{\Delta^{\text{V}}_{\text{H}}}{268,2}$$

$$\Delta S_2 = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 4,576 \lg \frac{3,156}{3,008} = 0,095 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta S_3 = - \frac{\Delta^{\text{sub}}_{\text{H}}}{T} = - \frac{\Delta^{\text{sub}}_{\text{H}}}{268,2}$$

deci

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \frac{\Delta^{\text{V}}_{\text{H}} - \Delta^{\text{sub}}_{\text{H}}}{T_t} + 0,095$$

Deoarece $\Delta^{\text{V}}_{\text{H}} - \Delta^{\text{sub}}_{\text{H}} = \Delta^{\text{f}}_{\text{H}} = -1393 \text{ cal/mol}$

$$\Delta S = - \frac{1393}{268,2} + 0,095 = -5,194 + 0,095 = -5,099 \text{ cal/mol.K}$$

Căldura redusă primită de apă în procesul ireversibil de solidificare la -5°C este

$$\frac{Q}{T} = \frac{\Delta^{\text{f}}_{\text{H}}}{T} = - \frac{1393}{268,2} = -5,194 \text{ cal/mol.K}$$

Compararea celor două cantități ΔS și Q/T indică respectarea principiului II.

$$\Delta S > \frac{Q}{T}$$

Pentru calcularea variației de entropie în procesul de amestecare a două gaze ideale diferite, care nu reacționează și care formează o soluție ideală ($\delta Q = 0$), se consideră că două gaze se

află la temperatura T , și presiunea P , identice pentru cele două gaze, dar că ocupă volumele V_1 și V_2 . Gazele conțin n_1 , respectiv n_2 moli.

Volumul amestecului se calculează aditiv din volumele celor două gaze adică :

$$V_{am} = V_1 + V_2 \quad (92)$$

Cum gazele sunt ideale, din ecuația de stare a gazului ideal se scrie egalitatea :

$$P = \frac{n_1 RT}{V_1} = \frac{n_2 RT}{V_2} \quad (93)$$

Deasemenea $n_{am} = n_1 + n_2$ și $y_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, $y_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$

Considerând procesul de amestecare ca o destindere izotermă cvasistatică de la volumele V_1 , V_2 la volumul V_{am} , conform ecuației (88) ($T = ct$) se scrie :

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_{am}}{V_1} \quad \text{și} \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_{am}}{V_2} \quad (94)$$

și deoarece cele două procese sunt considerat independente

$\Delta S_{am} = \Delta S_1 + \Delta S_2$, pentru că nu există fenomene de interacțiune în gazul ideal.

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_{am}}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_{am}}{V_2} \quad (95)$$

Din legea lui Amagat $y_1 = V_1/V$ și $y_2 = V_2/V$

$$\Delta S_{am} = -n_1 R \ln y_1 - n_2 R \ln y_2 \quad (96)$$

$$\Delta S_{am} = -R(n_1 \ln y_1 + n_2 \ln y_2) \quad (97)$$

sau dacă se împarte cu $\sum (n_1 + n_2)$ se obține expresia paradoxului lui Gibbs :

$$\Delta S_{am} = -R (y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2) \quad (98)$$

Ecuația se poate generaliza pentru un amestec de n componenți :

$$\Delta S_{am} = -R \sum_{i=1}^n y_i \ln y_i \quad (99)$$

Ecuatia arată că pentru o soluție ideală de gaze perfecte entropia de amestecare este independentă de temperatura și de natura substanțelor.

Pare un paradox pentru că conține "semnul "-", dar cum fracțiile molare sunt subunitare, semnul lui ΔS este "+", deci entropia de amestecare este pozitivă ceea ce arată ireversibilitatea procesului de interdifuzie a gazelor în condiții de izolare adiabatică.

Dar expresia este un paradox real pentru că nu se poate aplica în cazul în care gazele sunt identice pentru că în acest caz $y_i = 1$ și $\Delta S^M = 0$.

Ecuatia este valabilă și pentru soluții ideale sau solide.

Exemplu 54

Să se calculeze entropia de amestecare a orto și para hidrogenului dacă hidrogenul normal este format din $\frac{1}{4}$ o- H_2 și $\frac{9}{12}$ p- H_2 , moleculele de o- H_2 fiind distribuite în nouă nivele de rotație foarte apropiate.

Rezolvare

$$\begin{aligned}\Delta S_{am} &= -R(y_p \ln y_p + y_o \ln y_o) = \\ &= -1,987 \left(\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{9}{12} \ln \frac{9}{12} \right) = 4,39 \text{ cal/mol.K}\end{aligned}$$

Formula de calcul a entropiei s-a putut aplica în acest caz deoarece o- H_2 și p- H_2 se deosebesc prin proprietățile lor macroscopice.

Așa cum am precizat mai înainte, termenul care marchează entropia de amestecare în sistem ideal are valoare semnificativă și în cazul soluțiilor. Spre exemplu, în cazul echilibrului chimic contribuția termenului dependent de concentrație provine din entropia de amestecare ideală.

Acest termen este, de asemenea, semnificativ valoric în energia liberă de amestecare a ionilor în stratul dublu electric adică repulsia în stratul dublu electric) sau în descrierea solu-

țiilor de polimeri sau a polimerilor adsorbiți în care interacția polimer-suprafață acoperită implică o contribuție entropică importantă așa cum stabilește Evans (1994).

Pentru un sistem, la energie internă și volum constante, entropia acestuia se calculează cu ecuația (64)

$$S = k \ln \Omega$$

Pentru a calcula valoarea acestei entropii, în cazul amestecării, deci al formării unei soluții ideale să adaptăm ca model al soluției - modelul celular.

Considerăm că avem N_A molecule de solvent A și N_B molecule de solut B. Considerăm că volumul V al soluției este împărțit în $N = N_A + N_B$ celule ca în figura 16.

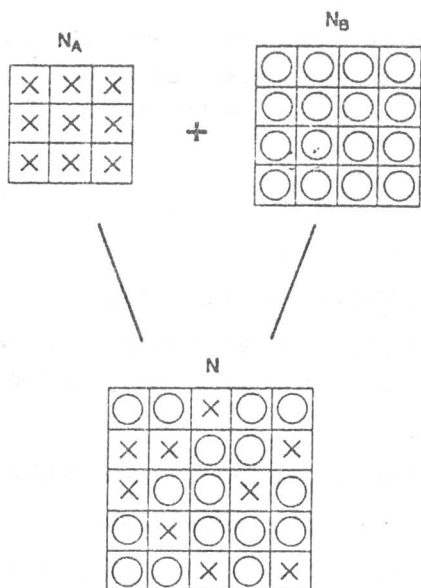


Figura 16

Modelul celular pentru calcularea entropiei de amestecare. Figura amestecă 9 asterixuri cu 16 cerceulețe așa ca configurațiile posibile sunt :

$$\frac{25!}{9!16!} = 2.042.975$$

În acest mod se poate calcula mai ușor numărul de stări accesibile, Ω , determinând câte moduri de distribuire a moleculelor în celule sunt posibile.

Calcularea probabilității termodinamice de stare se face utilizând următoarele ipoteze :

- a) moleculele A și B se distribuie în sistemul celular după aceeași regulă de distribuție adică în fiecare celulă se plasează o singură moleculă, cu o probabilitate dependentă de fracția molară x_A sau x_B .

În cazul amestecului de gaze ideale o moleculă poate ocupa orice poziție în volumul V indiferent de poziționarea altor molecule.

- b) moleculele A și B ocupă volume egale
- c) O moleculă A sau B poate fi înconjurată de molecule de tip A sau B, fără preferință.
- d) soluția matematică care se obține reflectă comportarea unei soluții neideale la diluție extremă. Comportarea de soluție neideală se poate datora fie unui factor geometric, când cele două specii moleculare au dimensiuni diferite, fie factorului de interacție care poate avea caracter selectiv în sensul că o moleculă A preferă să fie înconjurată numai de molecule de tip A sau o moleculă de tip B să fie înconjurată de molecule de tip B. La diluție extremă când $N_B \ll N_A$, moleculele de solvent A înconjoară moleculele de substanță dizolvată B.

În aceste ipoteze, se distribuie în volumul celular N_A molecule de tip A, care înseamnă că poziționăm N_A molecule în N poziții identice, adică :

$$\Omega = \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!} \quad (100)$$

Deci rămân de distribuit N_B molecule și cum altă posibilitate decât să le plasăm în celule libere nu există, înseamnă că :

$$\Omega = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (101)$$

$$\text{decî } S_{\text{amestec}} = k [\ln N! - \ln N_A! - \ln N_B!] \quad (102)$$

expresie pe care o putem simplifica utilizând aproximația Stirling

$$\ln N! \approx N \ln N - N - \frac{1}{2} \ln 2\pi N \quad (103)$$

în care ultimul termen se neglijează pentru sistem moleculare reale, așa că :

$$S_{am} = -k \left\{ N_A \ln \frac{N_A}{N} + N_B \ln \frac{N_B}{N} \right\} \quad (104)$$

dar cum $\frac{N_A}{N} = \frac{N_A/N^0}{N/N^0} = x_A$ - fracția molară și N^0 - numărul lui Avogadro, înseamnă că :

$$S_{am} = -k [N_A \ln x_A + N_B \ln x_B] \quad (105)$$

Dacă se împarte și se înmulțește membrul drept al ecuației (104) cu N^0 se obține :

$$\begin{aligned} S_{am} &= -k N^0 \left[\frac{N_A}{N^0} \ln x_A + \frac{N_B}{N^0} \ln x_B \right] \\ &= -R [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] \end{aligned} \quad (106)$$

Dacă $x_B = 1$ (S_{am}) = $-R x_A \ln x_A = 0$ pentru că $x_A = 0$ și dacă $x_A = 1$, $x_B = 0$ și (S_{am}) $_{x_A=1} = -R x_B \ln x_B = 0$

Deci

$$\Delta S_{am} = S_{am} - (S_A + S_B) = -R [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] \quad (107)$$

expresie identică cu cea obținută cu ecuația (99).

Exemplu 55

Să se calculeze ΔS_{am} pentru o soluție ideală de 2 polimeri la intervale egale ale fracției molare.

Rezolvare

Pentru calcularea valorii $\Delta S_{am} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ se alege ca interval pentru fracția molară valoarea 0,1

x_1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
x_2	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
ΔS_{am}	2,702	4,157	5,079	5,595	5,762	5,595	5,079	4,157	2,702

(j/mol.K)

Exemplu 56

Să se arate că variația de entropie a unui proces izoterm de amestecare ce are loc în sistem binar înregistrează o valoare maximă la $x_1 = x_2 = 1/2$

Rezolvare

$$\Delta S_{am} = -R [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] = -R [(1-x_2) \ln(1-x_2) + x_2 \ln x_2]$$

Pentru ca o ecuație să înregistreze un maximum trebuie ca

$$\frac{d(\Delta S_{am})}{dx_2} = 0$$

$$\frac{d(\Delta S_{am})}{dx_2} = -R \left[\frac{-(1-x_2)}{1-x_2} - \ln(1-x_2) + \frac{x_2}{x_2} + \ln x_2 \right] = 0$$

$$\ln \frac{x_2}{1-x_2} = 0 = \ln 1$$

Deci

$$\frac{x_2}{1-x_2} = 1 ; \quad x_2 = 1/2 \quad x_1 = 1/2$$

3.5.2. Calcularea valorii absolute a entropiei pe baza postulatului lui Planck.

Enunțul lui Nernst al principiului III al termodinamicii, care va fi prezentat în capitolul 4, pleacă de la ipoteza că toate substanțele pure cristaline trebuie să aibă aceeași entropie la 0 K. Planck (1911) extinde ipoteza lui Nernst și postulază că valoarea entropiei unui solid pur sau a unui lichid pur tinde la zero la 0 K adică :

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (108)$$

Corespunzător acestui enunț, la 0 K, soluțiile au o entropie pozitivă egală cu entropia de amestecare.

Lewis și Gibson (1920) au pus în evidență entropia pozitivă a soluțiilor la 0 K și mai mult, chiar lichidele superrăcite, ca aticlele, atunci când sunt compuse dintr-un singur element (spre exemplu - sulful) au entropii pozitive când temperatura se apropie de 0 K. Din această cauză enunțul propus de Lewis și Randall în 1923 pare să fie mult mai complet : "dacă entropia fiecărui element în

stare cristalină este considerată zero la 0 K, atunci fiecare substanță are o entropie finită și pozitivă, dar la 0 K această entropie devine zero așa cum devine zero în cazul substanțelor perfect cristaline".

O substanță perfect cristalină, deci un cristal ideal, poate fi definit în limbaj probabilistic prin relația : $\Omega_{OK} = 1$. Corespunzător acestei relații, un cristal ideal la 0 K poate fi format numai printr-o singură distribuție a moleculelor, deoarece toate moleculele, atomii sau ionii unui anumit cristal sunt indiscernabili în raport cu aranjarea spațială sau energia, iar schimbarea pozițiilor moleculelor este imposibilă.

O astfel de stare poate fi atinsă de un cristal când este răcit asimptotic în așa fel încât moleculele cristalului să piardă și ultimul quant de energie. În aceste condiții

$$S_0 = k \ln \Omega_0 = 0 \quad (109)$$

Cristalele reale nu au o structură rețelară perfectă pentru că, sau câteva noduri de rețea nu sunt ocupate de molecule, sau moleculele sunt deplasate din pozițiile lor de echilibru, sau diferite părți ale rețelei sunt deplasate spațial unele în raport cu altele, situații care rămân identice și în urma "înghețării" la 0 K, așa că o structură perfectă rămâne o abstracție. Astfel, o rețea cristalină chiar foarte ordonată, are entropia mare mare decât a unei rețele cristaline cu structură ideală.

Așa dar, exact cum s-a enunțat anterior, soluțiile solide sau sticlele sunt excepții de la regula $S_0 = 0$.

Spre exemplu, în cazul procesului de amestecare :

$\text{AgCl}(s, 0 \text{ K}) + \text{AgBr}(s, 0 \text{ K}) = \text{soluție solidă}(s, 0 \text{ K})$, variația de entropie : $\Delta S_{OK} = S_{\text{sol.solidă}} - S_{\text{AgBr}} - S_{\text{AgCl}}$. Variația de entropie la formarea soluției solide este $\Delta S_{OK} = 4,31 \text{ J/mol K}$. Dacă se presupune, conform enunțului de mai sus, că la 0 K, $S_{\text{AgBr}_{OK}} = 0$

și $S_{\text{AgCl}_{\text{OK}}} = 0$ înseamnă că entropia soluției solide la 0 K adică $S_{\text{sol.solidă}} = 4,31 \text{ j/mol.K}$ și nu zero. Această valoare este apropiată de valoarea calculată a entropiei de amestecare a soluției ideal : $4,85 \text{ j/mol.K}$. Deci procesul de formare a soluției solide este un proces spontan ireversibil.

În mod asemănător, sticlele nu au entropia zero la OK pentru că variația de entropie implicată într-o astfel de tranziție este diferită de zero la OK, ca în exemplul :

glicerină (cristalină, OK) = glicerină (sticlă, OK)

Valoarea lui ΔS pentru acest proces se poate calcula dacă se cunosc capacitățile calorice ale celor două forme solide de la OK la temperatura de topire, precum și entalpiile de topire. Valoarea obținută este de $19,2 \text{ j/mol.K}$. Asta înseamnă că glicerina sticlă posedă o entropie reziduală de $19,2 \text{ j/mol.K}$ la OK.

Foarte multe substanțe pot exista în una sau mai multe forme cristaline, la temperaturi joase ; una mai stabilă decât alta. Dacă fiecare din aceste forme devine un cristal perfect la OK, variația de entropie este zero sau invers. Spre exemplu, în cazul sulfului

$S(\text{monoclinic, OK}) = S(\text{rombic, OK})$

ΔS , calculat din valori ale capacităților calorice ale fiecărei forme cristaline de la OK la temperatura de tranziție ($368,16 \text{ K}$) și din entalpiile de tranziție, este zero. Deci cele două forme au entropia de OK, egală cu zero.

Deci, conform postulatului lui Planck, entropia se poate calcula cu ajutorul expresiei

$$S = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \quad (109)$$

Dacă C_P are o valoare finită la OK, în apropiere de OK, valoarea integrală devine infinită : $S = C_P [\ln T - \ln 0] \rightarrow \infty$.

Postulatul lui Planck rămâne real pentru că, și numai pentru că, valoarea capacității calorice tinde la zero când temperatura tinde la 0 K, așa cum s-a constatat experimental.

Postulatul lui Planck este utilizat pentru calcularea valorilor absolute ale entropiei ale compuşilor chimici.

Astfel, entropia unui solid se poate calcula cu ecuația (109) dacă se cunosc valori experimentale ale capacității calorice până pe la 10 K. Valoarea capacității calorice între 0 K - 10 K se apreciază cu ecuația Debye.

Dacă vrem să calculăm valoarea entropiei unui lichid, la entropia calculată cu ecuația (109) se adaugă contribuția entropică corespunzătoare procesului de topire.

În timp ce entropia unui gaz se calculează cu o ecuație de forma :

$$S_T = \int_0^{T_t} \frac{C_p^s}{T} dT + \frac{\Delta^t_H}{T_t} + \int_{T_t}^{T_f} \frac{C_p^l}{T} dT + \frac{\Delta^v_H}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p^g}{T} dT \quad (110)$$

pentru temperatura T și presiune $P = 1 \text{ atm.}$

Exemplu 57

Să se calculeze valoarea entropiei clorurii de metil amoniu ($\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$) la 298 K dacă se cunosc următoarele date : substanța se găsește sub trei forme cristaline : α , β și γ . Forma β este stabilă între 0 K și 220,4 K. Valoarea capacității sale calorice s-a putut obține experimental numai în intervalul 12,04 K - 220,4 K și este de 32,13 J/mol.K. Pentru intervalul 0-12,04 K se calculează cu ecuația Debye. θ_D pentru calcularea capacității calorice a formei β între 0 și 12,04 K are valoarea $\theta_D = 200,5 \text{ K}$. Valoarea constantei C în ecuația Debye este 1943,5, iar valoarea entalpiei de transformare a formei β în γ la 220,4 K este 1779 J/mol.K. Forma γ este stabilă până la 264,5 K când se transformă în forma α . Valoarea capacității calorice a formei γ $C_p^\gamma = 84,4 \text{ J/mol K}$ iar entalpia de tranziție $\gamma \rightarrow \alpha$ este $\Delta^{\text{tr}}_{H_{\gamma \rightarrow \alpha}} = 2816 \text{ J/mol}$. Valoarea capacității calorice a formei α în intervalul de temperatură 264,5 - 298,15 este $C_p^\alpha = 89,26 \text{ J/mol.K}$.

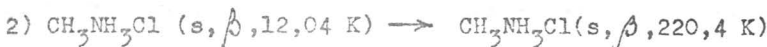
Rezolvare

Problema se rezolvă parcurgând următoarele etape :



$$S_1 = \int_0^{12,04} \frac{C_p^0 dT}{T} = \int_0^{12,04} \frac{CT^3 dT}{T} = \int_0^{12,04} \frac{1943,5 \cdot T^3 dT}{T} =$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{1943,5 \cdot (12,04)^3}{(200,5)^3} \right] = 0,14028 \text{ j/mol,K}$$



$$S_2 = \int_{12,04}^{220,4} 32,13 \frac{dT}{T} = 93,42 \text{ j/mol,K}$$



$$S_3 = \frac{1779}{220,4} = \frac{\Delta^{\text{tr}}_{H_{\beta \rightarrow \beta^{\vee}}}}{T_{\text{tr}}} = 8,07 \text{ j/mol,K}$$



$$S_4 = \int_{220,4}^{264,5} 84,48 \times \frac{dT}{T} = 15,44 \text{ j/mol.K}$$



$$S_5 = \frac{\Delta^{\text{tr}}_{H_{\beta^{\vee} \rightarrow \alpha}}}{T_{\text{tr}}} = \frac{2816}{264,5} = 10,65 \text{ j/mol,K}$$



$$S_6 = \int_{264,5}^{298,16} 89,26 \frac{dT}{T} = 10,69 \text{ j/mol,K}$$

Deci entropia la 298 K are valoarea

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 + S_6 = 138,41 \text{ j/mol,K}$$

3.5.3. Calcularea statistică a entropiei.

3.5.3.1. Calcularea numărului de particole care corespund unui anumit nivel de energie

Fizica statistică cuantică a condus la crearea unei noi metode de calcul a funcțiilor termodinamice. Această metodă permite calcularea valorii absolute a energiei interne, a entropiei și a capacităților calorice a substanțelor în stare gazoasă pe un interval mare de temperatură, până la 4000-6000°C pe baza valorilor energiilor tuturor stărilor cuantificate ale moleculelor legate de mișcarea acestora de rotație, vibrație, excitare electronică, etc. Pentru a putea calcula energia fiecărei stări a unei molecule este necesară cunoașterea unor parametrii moleculari ca: moment de inerție, frecvență fundamentală de vibrație sau nivelele de excitație electronică, care se pot determina din descifrarea spectrelor moleculare.

Dacă ne oprim la stări discret cuantificate între care au loc tranziții permanente, atunci probabilitatea Ω a unui sistem format dintr-o cantitate foarte mare de molecule, N , poate fi asimilat cu volumul unui spațiu fazic multidimensional. Coordonatele și momentele pentru cele f grade de libertate ale fiecărei molecule (ex. : 3 de translație, 3 de rotație, câteva de vibrație, etc.), adică $2Nf$ coordonate se găsesc de-a lungul axelor de coordonate ale acestui spațiu. Intregul spațiu al fazelor este împărțit în celule având volumele h^{Nf} (unde h este constanta lui Planck); numărul de celule este egal cu numărul de microstări posibile ale sistemului adică în fiecare celulă se poziționează o microstare. Pentru un sistem format dintr-un număr finit de particole independente, N , cu o energie totală stabilită, E , microstările ocupă volume bine definite în spațiul fazelor. Cea mai importantă caracteristică a fiecărei microstări este distribuția energiei sistemului

între molecule.

Moleculele, ca entități separate, posedă valori discrete ale energiei. Numărul stărilor cuantice care corespund aceluiași nivel energetic se numește degenerare, grad de degenerare sau pondere statistică și se notează cu g .

Mecanica statistică stabilește legătura între proprietățile unei molecule și proprietățile sistemului alcătuit din N molecule în care $N = \sum_i N_i$, cu condiția ca $N \gg 10^{16}$. În aceste condiții este ușor să se calculeze o funcție termodinamică a sistemului ca produsul între funcția termodinamică medie corespunzătoare unei molecule și numărul de molecule, ca spre exemplu energia internă : $E = \sum_i N_i \varepsilon_i$ sau presiunea $P = \sum_i N_i (-d\varepsilon_i/dv)$. Și, de fapt, este mult mai ușor să se rezolve ecuația lui Schrödinger pentru o moleculă, decât pentru un sistem macroscopic.

Pentru a putea calcula valorile funcțiilor termodinamice pentru sistemul macroscopic trebuie stabilit inițial : care este energia permisă unei molecule în sistem și cum sunt moleculele distribuite între aceste nivele de energie permise.

Prima chestiune se clarifică prin rezolvarea ecuației Schrödinger pentru mișcările moleculelor și mișcările din interiorul moleculelor, ținând seama de limita de separație a volumului sistemului.

Răspunsul la a doua chestiune - cum sunt distribuite moleculele pe diferitele nivele energetice - se rezolvă adoptând diferite legi de distribuție statistice : legea de distribuție Maxwell-Boltzman, legea Fermi-Dirac sau Bose-Einstein.

Statistica Maxwell-Boltzman permite calcularea celei mai probabile distribuții, care înseamnă $\Omega_{\max}$, pentru sisteme care respectă următoarele caracteristici :

a) sistemul termodinamic este un ansamblu format din N particole discernabile; sistemul are volumul V și energia internă E .

b) Orice particulă poate ocupa orice nivel energetic. Asta

înseamnă că numărul de particole ce ocupă o stare cuantică de singlet este nelimitată. Distribuția particolelor pe diverse nivele de energie țin seama de energia totală, E , a sistemului. Nivelele energetice sunt soluțiile proprii ale ecuației Schrödinger.

c) Toți complexonii (particule în distribuția Maxwell-Boltzman) corespunzând unei valori date a lui E sau V , sunt egal probabili.

În aceste ipoteze, numărul de organizări ale particolelor discernabile, care corespunde unei organizări macroscopice este :

$$\Omega_{\text{disc}} = N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (111)$$

iar în ipoteza în care sunt indiscernabile :

$$\Omega_{\text{indisc}} = \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (112)$$

(Indiscernabilitatea înseamnă că nu se pot deosebi particolele din punct de vedere al poziției în spațiu, al vitezei de deplasare sau al stării energetice).

Dacă se logaritmează expresia (112) se obține :

$$\ln \Omega = \sum_{i=1}^n N_i \ln g_i - \sum_{i=1}^n \ln N_i! \quad (113)$$

Se aplică aproximația Sterling :

$$\sum_{i=1}^n \ln N_i! = \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i - \sum_{i=1}^n N_i \quad (114)$$

care introdusă în ecuația (113) conduce la :

$$\ln \Omega = \sum_{i=1}^n N_i \ln g_i - \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i + N \quad (115)$$

sau

$$\ln \Omega = \sum_{i=1}^n N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N \quad (116)$$

În cazul în care numărul total de particole și energia se conservă adică $N = \sum_{i=1}^n N_i$, $E = \sum_{i=1}^n N_i \epsilon_i$, la valori stabilite ale

lui $\mathcal{E}$ și g , rămân variabile în ecuația (116) numai $N_1, N_2 \dots N_i$.

Pentru ca ecuația (116) să înregistreze un maximum trebuie ca :

$$d \ln \Omega = 0 \quad (117)$$

adică .

$$\begin{aligned} d \ln \Omega &= \sum_{i=1}^n d(N \ln \frac{g_i}{N_i}) = \sum_{i=1}^n \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \sum_{i=1}^n \frac{N_i^2}{g_i} (-\frac{g_i}{N_i^2}) dN_i \\ &= \sum_{i=1}^n \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i - d \sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i = 0 \end{aligned} \quad (118)$$

Din egalitatea $N = \sum_{i=1}^n N_i$ rezultă :

$$\sum_{i=1}^n dN_i = 0 \quad (119)$$

și din :

$$E_1 = \sum_{i=1}^n N_i \mathcal{E}_i \quad \text{rezultă} \quad dE = \sum_{i=1}^n \mathcal{E}_i dN_i = 0 \quad (120)$$

Matematic, problema corespunde acum extremelor legate care se rezolvă prin metoda Lagrange, adică se înmulțesc ecuațiile de condiție cu multiplicatori nedeterminați : (119) se înmulțește cu $(-\alpha')$, (120) cu $(-\beta)$, astfel încât prin adunarea ecuațiilor de condiție extremă a probabilității se obține :

$$\sum_{i=1}^n (\ln \frac{g_i}{N_i} - \alpha' - \beta \mathcal{E}_i) dN_i = 0 \quad (121)$$

care integrată conduce la :

$$\ln \frac{g_i}{N_i} - \alpha' - \beta \mathcal{E}_i = 0 \quad (122)$$

sau

$$\ln \frac{N_i}{g_i} = -\alpha' - \beta \mathcal{E}_i \quad \text{de unde :}$$

$$N_i = g_i e^{-(\alpha' + \beta \mathcal{E}_i)} = \frac{g_i}{e^{(\alpha' + \beta \mathcal{E}_i)}} \quad (123)$$

care arată că numărul de particole care aparțin unui anumit nivel energetic, la echilibru, este proporțional cu ponderea statistică,

g_i , a nivelului respectiv și variază exponențial cu energia nivelului. Dacă se însumează rezultatul pentru toate nivelele energetice se obține :

$$\sum_{i=1}^n N_i = e^{-\alpha} \sum_{i=1}^n g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (124)$$

de unde :

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_{i=1}^n g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} = \frac{N}{Z} \quad (125)$$

$Z = \sum_{i=1}^n g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ se numește funcție de partiție sau sumă de stare, și este o mărime adimensională.

Din ecuația (125) se poate explicita valoarea multiplicatorului Lagrange α' :

$$\alpha' = -\ln \frac{N}{Z} \quad (126)$$

Dacă înlocuim ecuația (126) în (123) se obține o altă formă a legii de distribuție Maxwell-Boltzman :

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z} \quad (127)$$

adică, numărul de molecule de energie ε_i , N_i , este proporțional cu numărul total de molecule N , cu factorul Boltzman, $e^{-\beta \varepsilon_i}$, și invers proporțional cu suma de stare, Z .

Pentru a găsi valoarea factorului Boltzman înlocuim ecuația (122) în ecuația (118), adică

$$d \ln \Omega = \sum_{i=1}^n (\alpha + \beta \varepsilon_i) dN_i = \alpha d \sum_{i=1}^n N + \beta d \sum_{i=1}^n N_i \varepsilon_i = \beta dE \quad (128)$$

din care :

$$\beta = \frac{d \ln \Omega}{dE}$$

Să știe că $S = k \ln \Omega$, deci $dS = k d \ln \Omega$, și, în același timp, din expresia variației de entropie dată de principiul al

II-lea al termodinamicii $dS = \frac{dE}{T}$, adică $k d \ln \Omega = \frac{dE}{T}$ de unde :

$$\beta = \frac{d \ln \Omega}{dE} = \frac{1}{kT} \quad (129)$$

aga că ecuația (127) devine :

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\mathcal{E}_i/kT}}{Z} \quad (130)$$

Aceasta este ecuația care permite calcularea numărului de particole, N_i , de energie $\mathcal{E}_i$ după legea de distribuție Maxwell-Boltzman.

În același timp raportul numărului de molecule care se găsesc pe diverse nivele de energie este dat de expresia :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i e^{-\mathcal{E}_i/kT}}{g_j e^{-\mathcal{E}_j/kT}} = \frac{g_i}{g_j} e^{-(\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j)/kT} \quad (131)$$

În distribuția Fermi-Dirac se introduc ipoteze suplimentare ; particolele sunt indiscernabile, adică nu se pot distinge una față de cealaltă energetic și respectă principiul excluziunii a lui Pauli, adică o singură particulă ocupă o singură stare cuantică.

În aceste ipoteze, numărul de particole, fermioni, care ocupă nivelul energetic, $\mathcal{E}_i$, este

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \mathcal{E}_i + 1}} \quad (132)$$

În statistica Bose-Einstein, particolele, bozonii, sunt indiscernabile și numărul de particole care ocupă o singură stare cuantică este nelimitat. Numărul de particole care ocupă nivelul energetic, $\mathcal{E}_i$, este :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \mathcal{E}_i - 1}} \quad (133)$$

Statistica Fermi-Dirac este necesară pentru caracterizarea electronilor de conducție în metale și a ${}^3\text{He}$ la temperaturi apropiate de 1 K, în timp ce statistica Bose-Einstein este utilizată pentru caracterizarea fotonilor în teoria radiației și a ${}^4\text{He}$ la temperaturi

apropiate de 1 K.

În distribuția Maxwell-Boltzman, numărul de particule de energie, $\mathcal{E}_i$, este dat de ecuația (123) și este $N_i = g_i / (e^{\alpha + \beta \mathcal{E}_i})$.

Dacă examinăm cele trei legi de distribuție, se observă că atunci când $e^{\alpha} \gg 1$ sau $e^{-\alpha} \ll 1$

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \mathcal{E}_i} + 1} \approx \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \mathcal{E}_i}} = g_i e^{-\alpha - \beta \mathcal{E}_i} \quad (134)$$

și deosebirea dintre cele trei distribuții dispăre.

Acest lucru se întâmplă atunci când temperatura este foarte mare, ceea ce se demonstrează în felul următor :

Ecuația (126) obține valoarea lui α : $-\alpha = \ln \frac{N}{Z_c}$; dacă o exprimăm în formă exponențială $e^{-\alpha} = N/Z$ și dacă, anticipând, folosim pentru Z , funcția de partiție de translație care pentru o moleculă este $Z = (2\pi m k T / h^2)^{3/2}$, pe care o introducem în expresia pentru $e^{-\alpha}$ se obține

$$e^{-\alpha} = N \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (135)$$

ceea ce înseamnă :

$$\left(\frac{N^{2/3} \cdot h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (136)$$

de unde :

$$T \gg \frac{N^{2/3} h^2}{2\pi m k} \quad (137)$$

Se poate de asemenea observa din ecuațiile de distribuție că atunci când $e^{\alpha} \gg 1$, $N_i/g_i \ll 1$ ceea ce arată că numărul mediu de particule în orice stare cuantică este mult mai mic decât 1, adică numai o fracțiune din numărul total de particule N au energia $\mathcal{E}_i$.

Exemplu 58

Să se calculeze raportul N_i/N_0 unde N_0 este numărul de molecule de pe nivelul cu cea mai joasă energie și N_i este numărul de molecule de pe cel mai înalt nivel de energie, la 300 K dacă $\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_0$ au valorile 10^{-21} J, 10^{-20} J, 10^{-19} J și 10^{-18} J și

$$\varepsilon_i/\varepsilon_0 = 1.$$

Rezolvare.

Corespunzător ecuației (131)

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT} = e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT}$$

Valoarea lui $kT = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ (J/K)} \cdot 300 \text{ K} = 4,143 \cdot 10^{-21} \text{ J}.$

Si acum :

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-(10^{-21})/4,143 \cdot 10^{-21}} = 0,7855$$

$$\frac{N_2}{N_0} = e^{-10^{-20}/4,143 \cdot 10^{-21}} = 0,0895$$

$$\frac{N_3}{N_0} = e^{-19/4,143 \cdot 10^{-21}} = 3,29 \cdot 10^{-11}$$

$$\frac{N_4}{N_0} = e^{-10^{-18}/4,143 \cdot 10^{-21}} = 1,494 \cdot 10^{-105} \approx 0$$

Exemplu 59

Cele mai joase trei nivele de energie ale unei molecule sunt $E_1=0$, $E_2=\varepsilon$ și $E_3=10\varepsilon$. Să se arate că :

- la o temperatură suficient de joasă sunt populate numai nivelele E_1 și E_2 .
- Cât de joasă este această temperatură, T_c ,
- Să se calculeze valoarea energiei interne, E , a moleculei la temperatura T

Rezolvare

Presupunând că sistemul este constituit din N particole și că respectă statistica Maxwell-Boltzman putem calcula :

$$a) N = N_1 + N_2 + N_3$$

Conform ecuației (131), în care considerăm raportul gradelor de degenerare egal cu 1, putem scrie :

$$N_2/N_1 = e^{-\varepsilon/kT} \quad \text{și} \quad N_3/N_1 = e^{-10\varepsilon/kT}$$

Dacă exprimăm pe N_1 și N_2 funcție de N_3 și recalculăm valoarea globală N se obține :

$$N_1 = N_3 e^{10\varepsilon/kT}; \quad N_2 = N_1 \cdot e^{-\varepsilon/kT} = N_3 e^{10\varepsilon/kT} \cdot e^{-\varepsilon/kT} = N_3 e^{9\varepsilon/kT}$$

$$\text{și } N = N_3 e^{10\varepsilon/kT} + N_3 e^{9\varepsilon/kT} + N_3; \text{ de unde}$$

$$N_3 = \frac{N}{1 + e^{\frac{98}{kT}} + e^{\frac{108}{kT}}}$$

Dacă exemplificăm pentru $T = 300 \text{ K}$ și un nivel de energie $\varepsilon = 10^{-21} \text{ J}$ se obține :

$$N_3 = \frac{1}{\frac{9 \cdot 10^{-21}}{1 + e^{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K}}} + \frac{10 \cdot 10^{-21}}{e^{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}}} = 0,0316$$

o cifră așa de mică înseamnă practic nivelul trei de energie este liber.

b) Acest lucru se întâmplă când $T < T_c$, când numai nivelele E_1 și E_2 sunt ocupate astfel că T_c satisface relația :

$$\frac{N}{1 + e^{\frac{98}{kT}} + e^{\frac{108}{kT}}} = 1$$

Dacă $N \gg 1$ se obține prin logaritmare și dezvoltare în serie a logaritmului

$$T_c \approx \frac{108}{k \ln N} \text{ pentru că primul nivel nepopulat este cel cu energia}$$

108 eV :

c) $E = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + N_3 \varepsilon_3$ și deoarece $\varepsilon_1 = 0$ rămân numai doi termeni adică :

$$E = N_2 \varepsilon_2 + N_3 \varepsilon_3 \quad \text{și cum } N_i = N \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_{i=1}^n e^{-\varepsilon_i/kT}} \text{ rezultă}$$

$$E = N \varepsilon \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-10\varepsilon/kT}} + N \cdot 10\varepsilon \frac{e^{-10\varepsilon/kT}}{1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-10\varepsilon/kT}}$$

$$= \frac{N \varepsilon (e^{-\varepsilon/kT} + 10 e^{-10\varepsilon/kT})}{1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-10\varepsilon/kT}}$$

Exemplu 60

Să se calculeze temperaturile următoarelor două sisteme :

a) $6,0 \cdot 10^{22}$ atomi de heliu gaz care ocupă un volum de 2 dm^3 la presiune atmosferică, $P = 1 \text{ atm}$; și

b) un sistem de particule în care fiecare particulă ocupă un singur nivel energetic și respectă o statistică Maxwell-Boltzman. Sistemul este pus în contact cu un rezervor de căldură cu temperatura T . Distribuția particulelor pe nivele energetice nedegenerate este dată în tabel .

Energia (eV)	$30,1 \cdot 10^{-3}$	$21,5 \cdot 10^{-3}$	$12,9 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
Populația	3,1 %	8,5 %	23 %	53 %

Rezolvare

a) Folosind ecuația de stare a gazelor perfecte pentru n atomi gram
 $PV = nkT$ se obține

$$T = \frac{PV}{nk} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 2 \text{ dm}^3}{6,0 \cdot 10^{22} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} = \frac{1,01328 \cdot 10^2 \cdot 2}{6 \cdot 10^{22} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}} \text{ K}$$

$$T = \frac{2,02656 \cdot 10^2}{8,28 \cdot 10^{-1}} = 0,24475 \cdot 10^3 = 244,75 \text{ K}$$

b) Conform ecuației (131) $\frac{N_2}{N_1} = e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT}$ de unde :

$$\ln \frac{N_2}{N_1} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{kT} \quad \text{de unde}$$

$$T = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k \ln \frac{N_2}{N_1}}$$

$$T = \frac{(30,1 - 21,5) \cdot 10^{-3} \cdot 1,60207 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot \ln \frac{8,5}{3,1}} = \frac{13,7778 \cdot 10^{-22}}{1,38 \cdot 1,0087 \cdot 10^{-23}} \text{ K}$$

$$= \frac{13,7778}{1,392} \times 10 = 98,97 \text{ K}$$

Pentru celelalte rapoarte se obțin valorile 99,2 ; 99,5 ; 99
 așa că valoarea medie a temperaturii este $T = 99,4 \text{ K}$.

3.5.3.2. Calcularea statistică a entropiei

Se combină ecuația (115), adică $\ln \Omega = \sum_{i=1}^n N_i \ln g_i - \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i + N$ cu legea de distribuție Maxwell-Boltzman conform căreia (ecuația 130): $N_i = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{Z}$, prelucrată în modul următor : se logaritizează, se înmulțește cu $-N_i$ și se însumează după cele i tipuri de celule ; adică :

$$\ln N_i = \ln \frac{N}{Z} + \ln g_i - \frac{\varepsilon_i}{kT} \quad \left| \times (-N_i) \right. \quad (138)$$

$$- N_i \ln N_i = -N_i \ln \frac{N}{Z} - N_i \ln g_i - \frac{N_i \varepsilon_i}{kT} \quad \text{și} \quad (139)$$

$$- \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i = N \ln \frac{Z}{N} - \sum_{i=1}^n N_i \ln g_i + \frac{\sum_{i=1}^n N_i \varepsilon_i}{kT} \quad (140)$$

Ecuația (140) se introduce în expresia lui $\ln \Omega$ și se obține :

$$\ln \Omega = \sum_{i=1}^n N_i \ln g_i + N \ln \frac{Z}{N} - \sum_{i=1}^n N_i \ln g_i + \frac{\sum_{i=1}^n N_i \varepsilon_i}{kT} + N \quad (141)$$

adică :

$$\ln \Omega = N \ln \frac{Z}{N} + \frac{\sum_{i=1}^n N_i \varepsilon_i}{kT} + N \quad (142)$$

$$\sum_{i=1} N_i \varepsilon_i = N_0 \varepsilon_0 + N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + \dots + N_i \varepsilon_i = E - E_0 \quad (143)$$

adică suma reprezintă variația de energie față de energia nivelului zero și pentru 1 mol este egală cu :

$$E - E_0 = N k T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (144)$$

asa că ecuația (142) înmulțită cu k și în care se înlocuiește și valoarea lui $E - E_0$ din ecuația (143) devine :

$$k \ln \Omega = S = N k \ln \frac{Z}{N} + N k T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + N k \quad (145)$$

sau

$$S = R \ln \frac{Z}{N} + RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + R \quad (146)$$

sau, dacă o scriem în forma :

$$S = N k \ln Z - N k \ln N + RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + R \quad (147)$$

Dacă al doilea termen al ecuației (147) este scris conform aproximației Stirling, se obține după înmulțirea cu k

$$-N k \ln N = -k \ln N! - N k \quad (148)$$

care înlocuit în ecuația (147) conduce la :

$$S = N k \ln Z - k \ln N! - N k + RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + N k \quad (149)$$

sau

$$S = k \ln \frac{Z^N}{N!} + RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (150)$$

3.5.3.3. Calcularea funcțiilor de partiție.

Evaluarea funcțiilor de partiție, Z , prin teoria cuantică este condiționată de ipoteza independenței modurilor de mișcare a moleculei.

Dacă modurile de mișcare ale moleculei i sunt separabile putem scrie că energia, $\mathcal{E}$, a unei molecule reprezintă suma contribuțiilor energetice ale mișcărilor de translație, vibrație, rotație, etc. :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{tr} + \mathcal{E}_r + \mathcal{E}_v + \mathcal{E}_e + \mathcal{E}_n + \mathcal{E}_0 \quad (151)$$

unde $\mathcal{E}_{tr}$ este energia de translație a centrului de masă al moleculei, $\mathcal{E}_r$ este energia proprie pentru rotația moleculei în jurul centrului de masă, $\mathcal{E}_v$ energia de vibrație din interiorul acesteia $\mathcal{E}_e$ energia de excitare electronică, $\mathcal{E}_n$ energia de excitare nucleară și $\mathcal{E}_0$ - energia cea mai joasă posibilă-

În calculul funcțiilor de partiție se alege, în mod convențional, drept stare fundamentală a moleculei, starea de energie $\mathcal{E} = 0$.

Expresia funcției de partiție este :

$$Z = \sum_{i=1}^n g_i e^{-\mathcal{E}_i/kT} \quad (152)$$

Exemplu 61

Să se scrie expresia funcției de partiție pentru un sistem în care cel mai scăzut nivel energetic este dublu generat, adică $\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_1$ și deci $g(\mathcal{E}_0) = 2$ iar nivelul imediat următor este triplu degenerat, adică $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_4$ și deci $g(\mathcal{E}_2) = 3$.

Rezolvare

În cazul în care două stări cuantice independente au aceeași energie, $\mathcal{E}_0$, și alte trei stări cuantice independente au aceeași energie $\mathcal{E}_2$, conform ecuației (152) se scrie :

$$Z = 2 e^{-\mathcal{E}_0/kT} + 3 e^{-\mathcal{E}_2/kT}$$

Dacă înlocuim ecuația (151) în (152) se obține :

$$Z = \sum_{i=1}^n g_{tr} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_{tr}}{kT}} \cdot \sum_{i=1}^n g_r \cdot e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}} \cdot \sum_{i=1}^n g_v \cdot e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} \cdot \sum_{i=1}^n g_e \cdot e^{-\frac{\varepsilon_e}{kT}} \cdot \sum_{i=1}^n g_n \cdot e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \cdot \sum_{i=1}^n g_o \cdot e^{-\frac{\varepsilon_o}{kT}} \quad (158)$$

sau

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_r \cdot Z_v \cdot Z_e \cdot Z_n \cdot Z_o = Z_{tr} \cdot Z_{intern} = Z_{tr} \cdot Z_r \cdot Z_v \cdot Z_e \cdot Z_n \cdot Z_o \quad (159)$$

A. Funcția de partiție de translație

Deci sistemele considerate sunt sisteme cu nivele energetice discrete adică cu mișcare cuantificată. Mișcarea de translație, însă, se schimbă continuu. Putem aplica principiul cuantificării și mișcării de translație, dar în mod artificial, presupunând că mișcarea de translație a moleculei unui sistem este limitată de volumul sistemului, V .

Pentru calcularea expresiei lui Z_{tr} se consideră că moleculele unei substanțe execută o mișcare de translație într-un cub cu latura ℓ . Se consideră, de asemenea, că perioada de mișcare a moleculei este egală cu timpul în care ea parcurge distanța dus-întors între pereții cubului, adică un drum egal cu 2ℓ , cu o valoare constantă a momentului de mișcare, p , pe o direcție dată.

Aplicând condiția de cuantificare, deci rezolvând ecuația Schrödinger pentru o particulă care se deplasează pe direcția x în cubul de latură ℓ se obține :

$$\oint p_x dq_x = p_x 2\ell = h n_x \quad (155)$$

în care n_x este numărul cuantic de translație pe direcția x . Expresii similare se obțin și pentru direcțiile y și z , adică

$$p_x = \frac{n_x h}{2\ell} ; \quad p_y = \frac{n_y h}{2\ell} \quad \text{și} \quad p_z = \frac{n_z h}{2\ell} \quad (156)$$

în care $n_{x,y,z} = 1, 2, 3, \dots$ sunt numere întregi, diferite de zero.

Energia mișcării pe direcția x pentru o particulă de masă

m este

$$\mathcal{E}_x = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{1}{2m} \frac{h^2}{4\ell^2} n_x^2 \quad (157)$$

și în mod similar și pentru $\mathcal{E}_y$ și $\mathcal{E}_z$, adică

$$\mathcal{E}_y = \frac{1}{2m} \frac{h^2}{4\ell^2} n_y^2 \quad \text{și} \quad \mathcal{E}_z = \frac{1}{2m} \frac{h^2}{4\ell^2} n_z^2 \quad (158)$$

și energia totală de translație a unei particole este :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_y + \mathcal{E}_z = \frac{h^2}{8m\ell^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (159)$$

Deoarece componentele energiei sunt independente, funcția totală de partiție este produsul funcțiilor de partiție de translație pe cele trei direcții de mișcare x , y , și z în cub

$$Z_{tr} = Z_x \cdot Z_y \cdot Z_z \quad (160)$$

Astfel pe direcția x , funcția de partiție se scrie :

$$Z_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{n_x^2 h^2}{8\ell_x^2 m k T}} \quad (161)$$

Suma nu poate fi calculată în această formă însă pentru că nivelele de energie sunt foarte apropiate și distanța între ele este mai mică decât kT , putem înlocui suma aplicată stărilor discrete cuantice printr-o integrală asupra tuturor stărilor, adică :

$$Z_x = \int_0^{\infty} e^{-\frac{n_x^2 h^2}{8\ell_x^2 m k T}} dn_x \quad (161)$$

Această integrală este o integrală de tip Laplace

$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{1/2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ și care se rezolvă în felul următor : se notează cu $I = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx$
 $I^2 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \exp\{-a(x^2+y^2)\} dx dy$. Dacă se trece de la coordonate cartesiene la coordonate polare și se face schimbarea de variabile de la x și y la r și θ , atunci $x = r \sin \theta$ și $y = r \cos \theta$ și

$$I^2 = \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} \exp(-ar^2) \left\{ (\partial x / \partial \theta) (\partial y / \partial r) - (\partial x / \partial r) (\partial y / \partial \theta) \right\} dr d\theta$$

$$= \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} \exp(-ar^2) dr d\theta = \frac{\pi}{4} \int_0^{\infty} \exp(-ar^2) dr^2 = \pi / 4a$$

Aşa că prin integrarea ecuației (161) se obține :

$$Z_x = (2\pi m kT / h^2)^{1/2} \ell_x$$

și cum din ecuație (160) $Z_{tr} = Z_x \cdot Z_y \cdot Z_z$, rezultă că

$$Z_{tr} = (2\pi m kT / h^2)^{3/2} \cdot V \quad (162)$$

Acest calcul a fost efectuat în așa numita aproximație clasică în care suma din ecuația (160) care trebuia operată asupra unor stări discrete a fost înlocuită printr-o integrală asupra tuturor stărilor.

În mod corect matematic, corespunzător teoremei Euler-Mac Laurin, suma unei funcții $f(n)$ extinsă asupra valorilor de la 0 la ∞ se leagă de integrala infinită extinsă asupra tuturor valorilor de la 0 la ∞ prin formula

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(n) dn + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} \left(\frac{\partial f}{\partial n} \right)_{n=0} + \frac{1}{720} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial n^3} \right)_{n=0} + \dots$$

adică în cazul nostru

$$Z = \sum_{n_x=0}^{\infty} \exp(-n_x^2 h^2 / 8 \ell_x^2 m kT) - 1 \quad (163)$$

Apare un termen -1 pentru valoarea funcției pentru $n_x=0$; (în ecuația (160) Z_x se poate calcula între $n_x = 1$ și ∞).

Conform teoremei Euler-MacLaurin

$$Z_x = \int_0^{\infty} \exp(-n_x^2 h^2 / 8 \ell_x^2 m kT) dn_x + \frac{1}{2} - 0 - 1$$

$$= (2\pi m kT / h^2)^{1/2} \ell_x - \frac{1}{2} \quad (164)$$

în care putem neglija - 1/2 comparativ cu valoarea lui

$(2\pi m kT / h^2)^{1/2} \ell_x$. Spre exemplu pentru o moleculă ușoară, de He :

$$m_{molec.} = \frac{0.004 \text{ Kg/mol}}{6.023 \cdot 10^{23} / \text{mol}} = 6.64 \cdot 10^{-27} \text{ Kg, } \text{cu } \sigma$$

temperatură de 10 K într-un cub cu latura 1 mm conduce la o valoare : $(2\mathcal{N} m kT/h^2)^{1/2} \ell_x = 3,612 \cdot 10^6$. Deci eroarea este mică de 10^{-6} . Deci ecuația (162) poate fi folosită pentru calcularea funcției de partiție cu o precizie care întrece precizia metodelor experimentale.

Exemplu 62

Să se calculeze funcția de partiție de translație pentru 1 mol de hidrogen la 300 K și $P = 1$ atm.

Rezolvare

Se calculează funcția de partiție de translație pentru gazul ideal în condiții standard, în modul următor :

$$V^0 = n \frac{RT}{P} = \frac{(8,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(TK)(1 \text{ mol})}{1 \text{ atm}} = 8,21 \cdot 10^{-5} T \text{ m}^3$$

$$Z_{tr}^0 = \frac{(2\mathcal{N} m kT)^{3/2}}{h^3} \cdot V^0 = \frac{(2\mathcal{N} \frac{M}{N_A} \frac{R}{N_A} T)^{3/2}}{h^3} \cdot V^0$$

iar funcția de partiție pentru moleculă înseamnă

$$Z_{tr/molec}^0 = \frac{Z_{tr}^0}{N} = \frac{(2\mathcal{N} M RT)^{3/2} \cdot V^0}{h^3 \cdot N^4}$$

$$= \frac{[(2\mathcal{N})(M \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1})(8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(TK)]^{3/2}}{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^3 (6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})^4} \times 8,21 \cdot 10^{-5} T \text{ m}^3 =$$

$$= 0,025573 T^{5/2} M^{3/2}$$

unde M este masa moleculară în grame.

În cazul hidrogenului $M = 2$ g și pentru $T = 300$ K

$$Z_{tr/molec}^0 = 0,025573 \cdot (2)^{3/2} (300)^{5/2} = 1,127 \cdot 10^5$$

Exemplu 63

Să se calculeze funcția de partiție de translație pe direcția x pentru molecula de N_2 la temperatura de 40 K presupunând că latura cubului în care are loc mișcarea este de 1 cm.

Rezolvare

$$\begin{aligned}
 Z_{tr_x} &= \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{1/2} l_x \\
 Z_{tr_{x_{N_2}}} &= \frac{\left(2\pi \frac{28 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23}} \text{ Kg/mol.} \cdot \frac{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{6,023 \cdot 10^{23}} \cdot 40 \text{ K} \right)^{1/2}}{\left[6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \right]^{1/2}} \cdot 10^{-2} \text{ m} \\
 &= \left(\frac{2\pi \cdot 28 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 40}{(6,626 \cdot 10^{-34})^2 (6,023 \cdot 10^{23})^2} \right)^{1/2} \cdot 10^{-2} \\
 &= \left(\frac{58,4774}{(43,9039 \cdot 10^{-68}) (36,2765 \cdot 10^{46})} \right)^{1/2} \cdot 10^{-2} \\
 &= 0,1916 \cdot 10^{11} \cdot 10^{-2} = 0,1916 \cdot 10^9 = 1,916 \cdot 10^8
 \end{aligned}$$

B. Funcția de partiție de rotație.

Soluția ecuației Schrödinger pentru rotația unei molecule biatomice liniare are forma :

$$\mathcal{E}_r = n_r(n_r+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (165)$$

în care n_r este numărul cuantic de rotație, I este momentul de inerție dat de expresia :

$$I = \mu r^2 \quad (166)$$

în care r este lungimea legăturii între cei doi atomi, iar μ masa redusă a sistemului rotator dat de :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (167)$$

Fiecare al n_r -lea nivel energetic este degenerat de $(2n_r+1)$ ori așa că $g_r = (2n_r+1)$.

Funcția de partiție de rotație se scrie :

$$Z_r = \sum_{n_r=0}^{\infty} (2n_r+1) \exp \left\{ -n_r(n_r+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I kT} \right\} \quad (168)$$

Dacă rezolvăm această sumă în aproximația clasică, în care în-

sumarea ce trebuie aplicată unor stări discrete de energie, este extinsă asupra tuturor stărilor, deci spectrul energetic este continuu, se obține :

$$Z_r = \int_0^{\infty} (2n_r+1) \exp \left\{ -n_r(n_r+1) \frac{h^2}{8\mathcal{I}^2 kT} \right\} dn_r = \frac{8\mathcal{I}^2 kT}{h^2} \quad (169)$$

În cazul în care, în mod corect, se aplică teorema Euler-MacLaurin se obține :

$$Z_r = \sum_{n_r=0}^{\infty} (2n_r+1) \exp \left\{ -n_r(n_r+1) \frac{h^2}{8\mathcal{I}^2 kT} \right\} = \int_0^{\infty} (2n_r+1) \exp \left\{ -n_r(n_r+1) \frac{h^2}{8\mathcal{I}^2 kT} \right\} dn_r + \frac{1}{2} - \frac{1}{12} + \frac{3}{720} \dots = \frac{8\mathcal{I}^2 kT}{h^2} + 0,42 \quad (170)$$

0,42 poate fi neglijat comparativ cu termenul $\frac{8\mathcal{I}^2 kT}{h^2}$ și deci aproximația (169) este corectă.

Ecuția (169) este de asemenea corectă pentru molecule ca HF sau OCS care nu au centre de simetrie. Pentru molecule ca O₂ sau OCO se introduce numărul de simetrie pentru că funcția de partiție devine dublă ca valoare deoarece se iau în considerare fiecare orientare distinctă de două ori și atunci :

$$Z_r = \frac{8\mathcal{I}^2 kT}{\sigma h^2} \quad (171)$$

σ fiind 1 pentru molecula fără centru de simetrie și 2 pentru molecule cu centru de simetrie.

Pentru molecule neliniare funcția de partiție are forma :

$$Z_r = \left\{ \frac{8\mathcal{I}^2 (I_x I_y I_z)^{1/3} kT}{h^2} \right\}^{3/2} \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \quad (172)$$

unde I_x , I_y și I_z sunt momentele de inerție după cele trei axe principale ale moleculei.

Numărul de simetrie σ este 1 pentru molecule ca HOD sau NOCl care nu au axă de simetrie, este 2 pentru HOH, 3 pentru NH₃, 4 pentru C₂H₄, 6 pentru BF₃(planar) și 12 pentru CH₄ sau C₆H₆.

Ecuția (169) se poate scrie și în forma

$$z_r = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} = \frac{T}{\Theta_r} \quad (173)$$

în care Θ_r se numește temperatura caracteristică de rotație și are valoarea $h^2/8\pi^2 Ik$.

Pentru H_2 , Θ_r este 85,3 K, pentru N_2 este 2,88 K iar pentru I_2 este 0,537 K.

Ecuatiile (169) și (173). nu trebuie folosite pentru H_2 , HD sau D_2 , în schimb pot. fi folosite, cu precauție, pentru molecule mai grele.

Exemplu 64

Distanța internucleară, la echilibru, în molecula $^{127}I_2$ este $2,666 \cdot 10^{-10}$ m. Să se calculeze : momentul de inerție, μ , temperatura caracteristică de rotație, Θ_r , precum și funcția de partiție rotațională la 300 K și 1000 K.

Rezolvare

Momentul de inerție se calculează cu ecuația (167)

$$I = \mu r^2 = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot r^2, \text{ adică :}$$

$$I = \frac{\frac{127}{N} \cdot \frac{127}{N}}{\frac{127}{N} + \frac{127}{N}} (2,666 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 = \frac{(127 \text{ g/mol})(2,666 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 (10^{-3} \text{ Kg/g})}{2(6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})} = 7,49 \cdot 10^{-45} \text{ Kg m}^2$$

Temperatura caracteristică de rotație este :

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s})^2}{8\pi^2 \cdot (7,49 \cdot 10^{-45} \text{ Kg m}^2) (1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K})} = 0,537 \text{ K}$$

Iar funcțiile de partiție sunt :

$$z_r(300 \text{ K}) = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{300 \text{ K}}{0,537 \text{ K}} = 2790$$

$$z_r(1000 \text{ K}) = \frac{1000 \text{ K}}{0,537 \text{ K}} = 9300.$$

Exemplu 65

Să se calculeze funcția de partiție de rotație la 300 K pentru molecula de NH_3 dacă cele trei momente de inerție au valori : $2,78 \cdot 10^{-47}$; $2,78 \cdot 10^{-47}$ și $4,33 \cdot 10^{-47}$ Kg m^2 iar numărul de simetrie $\sigma = 3$

Rezolvare

Corespunzător ecuației (172) funcția de partiție se calculează cu expresia :

$$Z_r = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (\mathcal{I}_x \mathcal{I}_y \mathcal{I}_z)^{1/2}$$

$$Z_r = \frac{1}{3} \cdot \left[\frac{8\pi^2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K}}{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2} \right]^{3/2} [\mathcal{I}_x \cdot (2,78 \cdot 10^{-47})^2 (4,33 \cdot 10^{-47})]^{1/2}$$

$$Z_r = 69,73$$

C. Funcția de partiție de vibrație.

Pentru deducerea funcției de partiție de vibrație, se asimilează molecula cu un oscilator armonic.

Erorile introduse de această presupunere depind de valoarea frecvenței de vibrație fundamentală a oscilatorului, γ , și este întotdeauna mai mare cu cât temperatura este mai ridicată.

Soluția ecuației Schrödinger pentru o mișcare simplă armonică este :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\gamma \quad \text{cu } v = 0, 1, 2 \dots \quad (174)$$

unde γ este frecvența fundamentală de vibrație a oscilatorului și v este numărul cuantic de vibrație.

Cel mai scăzut nivel de energie în mișcarea de vibrație are energia ($v = 0$) $\frac{1}{2} h\gamma$ și dacă energiile nivelelor excitate sunt exprimate în raport cu acest nivel de zero atunci se folosește expresia : $E_v = h\gamma v$ (175)

Funcția de partiție calculată în raport cu ecuația (174) este dată de :

$$Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left\{ -\left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu / kT \right\} \quad (176)$$

pentru că $g_v = 1$ pentru toate nivelele de vibrație.

Vibrațiile moleculare sunt neexcitate la temperatura camerei deci la temperaturi mici nu putem înlocui suma din ecuația (176) printr-o integrală. În schimb putem calcula această sumă, observând că suma ecuației (176) este de fapt suma unei progresii geometrice cu primul termen $a_1 = \exp(-\frac{1}{2} h\nu / kT)$ pentru că $v = 0$ și cu rația $q = \exp(-h\nu / kT)$ deci

$$Z_v = \left[\exp(-\frac{1}{2} h\nu / kT) \right] / \left[1 - \exp(-h\nu / kT) \right] \quad (177)$$

Deci la temperaturi destul de joase, acolo unde vibrația este efectiv neexcitată, ecuația (177) devine :

$$Z_{v_{neex.}} = \exp(-\frac{1}{2} h\nu / kT) \quad (178)$$

pentru că numitorul devine 1 din cauză că $e^{-h\nu / kT} \rightarrow 0$.

Pe de altă parte la temperaturi suficient de ridicate pentru ca vibrația să devină efectivă, funcția de partiție de vibrație se calculează cu expresia :

$$Z_{v_{ex}} = \frac{kT}{h\nu} \exp(-\frac{1}{2} h\nu / kT) \quad (179)$$

pentru că exponențiala de la numitor dezvoltată în serie devine egală cu $1 - \frac{h\nu}{kT}$ și $1 - (1 - \frac{h\nu}{kT}) = h\nu / kT$ care adus la numitor conduce la ecuația (179).

De obicei factorul $\exp(-\frac{1}{2} h\nu / kT)$ al ecuației (179) este inclus în valoarea lui Z_0 din ecuația (154).

Valoarea $h\nu / k = \Theta_v$ se numește temperatura caracteristică de vibrație.

Dacă se notează cu n numărul de atomi dintr-o moleculă, atunci numărul gradelor de libertate de vibrație pentru cazul unei molecule liniare este $3n-5$ în timp ce pentru o moleculă neliniară

este $3n-6$. Dacă considerăm că fiecare nivel energetic de vibrație este independent, atunci energia totală de vibrație este suma energiilor individuale, iar funcția de partiție devine produsul funcțiilor de partiție de vibrație individuale

$$Z_v = Z_{v(1)} \cdot Z_{v(2)} \dots Z_v(\text{de } 3n-5 \text{ sau } 3n-6) \text{ ori.}$$

$$Z_v = \prod_{i=1}^{3n-5 \text{ sau } 6} \frac{1}{1 - \exp(-h\nu_i/kT)} = \prod_{i=1}^{3n-5 \text{ sau } 6} \frac{1}{1 - \exp(-\theta_{v_i}/T)} \quad (180)$$

Exemplu 66

Să se calculeze funcția de partiție de vibrație pentru Br_2 la 300 K și 1000 K la o frecvență de vibrație pentru care numărul de undă este $1/\lambda = 151,2 \text{ cm}^{-1}$.

Rezolvare

a) pentru 300 K

$$\nu = c/\lambda$$

$$\text{deci } \nu = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s} \cdot 151,2 \frac{1}{\text{cm}} = 453,6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$\varepsilon_v = \frac{h\nu}{kT} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 453,6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K}} = 0,7259$$

$$Z_v = \frac{1}{1 - e^{-0,7259}} = \frac{1}{1 - 0,4839} = 1,9376$$

b) pentru 1000 K

$$\varepsilon_v = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 453,6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 1000 \text{ K}} = 0,2178$$

$$Z_v = \frac{1}{1 - e^{-0,2178}} = \frac{1}{1 - 0,8043} = \frac{1}{0,1957} = 5,109$$

Exemplu 67

Să se calculeze funcția de partiție de vibrație pentru H_2O la 300 K dacă numerele de undă sunt 1654 cm^{-1} , 3825 cm^{-1} , 3935 cm^{-1} .

Rezolvare

Se calculează cele trei frecvențe de vibrație :

$$\nu_1 = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}, \quad 1654 \frac{1}{\text{cm}} = 4,962 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\gamma_2 = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 3825 \text{ cm}^{-1} = 11,475 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\gamma_3 = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 3935 \text{ cm}^{-1} = 11,805 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Nivelele de energie corespunzătoare celor trei frecvențe de vibrație sunt :

$$\varepsilon_1 = \frac{h \nu_1}{kT} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 4,962 \cdot 10^{13}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 7,942 \times e^{-0,7942} = 4 \cdot 10^{-4}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{h \nu_2}{kT} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 11,475 \cdot 10^{13}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 18,365 \times e^{-18,365} = 1,0573 \cdot 10^{-8}$$

$$\varepsilon_3 = \frac{h \nu_3}{kT} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 11,805 \cdot 10^{13}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 18,894 \times e^{-18,894} = 6,229 \cdot 10^{-9}$$

Funcția de partiție totală de vibrație este produsul celor trei funcții de vibrație ; molecula de apă este neliniară, deci se efectuează un produs de $3n-6 = 9-6 = 3$ funcții de partiție.

$$Z_v = \frac{1}{1 - e^{-0,794}} \cdot \frac{1}{e^{-18,365}} \cdot \frac{1}{e^{-18,894}} = \frac{1}{1 - 4 \cdot 10^{-4}} - \frac{1}{1 - 1,057 \cdot 10^{-8}} - \frac{1}{1 - 6,229 \cdot 10^{-9}} = 1$$

D. Funcția de partiție nucleară

Funcția de partiție nucleară are expresia :

$$Z_n = \sum_{i=1}^{\infty} g_n e^{-\varepsilon_n/kT} \quad (181)$$

Contribuția energetică la funcția de partiție nucleară o au protonii caracterizați de momentul de spin egal cu $1/2$. Spinii nucleari a doi protoni se pot împerechea într-o combinație simetrică - când se numesc spini paraleli sau într-o combinație antisimetrică - spini opuși.

Funcția totală de undă Schrödinger pentru descrierea protonilor trebuie să aibă o formă asimetrică - ceea ce înseamnă că dacă coordonatele a doi protoni se schimbă între ele, funcția totală de undă asociată lor trebuie să schimbe de semn. Dacă se notează cu i numărul cuantic de spin al protonului (nuclear) atunci gradul de

degenerare, g_n , este $2i+1$ și dau o combinație simetrică pentru funcția de undă dacă $i = 0, 2, 4, \dots$ și antisimetrică dacă $i = 1, 3, 5, \dots$

La temperatură obișnuită nucleul se află în starea sa fundamentală caracterizată de $\mathcal{E}_0 = 0$, deci exponențială din ecuația (181) devine 1. Prin urmare :

$$Z_n = 2i + 1 \quad (182)$$

Contribuția exponențială devine semnificativă la temperaturi foarte ridicate, de ordinul temperaturii exploziei nucleare.

Pentru molecule biatomice homonucleare funcția de partiție se calculează cu expresia :

$$Z_n = (2i+1)^2 \quad (183)$$

iar pentru heteronucleare :

$$Z_n = (2i_1+1)(2i_2+1) \quad (184)$$

Funcția de partiție nucleară are valori semnificative în cazul hidrogenului. Moleculele de hidrogen cu spin antisimetric, se numesc parahidrogen, în timp ce moleculele cu spin simetric formează varietatea de ortohidrogen. Efectul spinului nuclear asupra nivelelor energiei de rotație este neglijabil, în schimb este extrem de important în valoarea ponderii statistice. Astfel în cazul ortohidrogenului gradul de degenerare are valoarea :

$$g_{n_{orto}} = (i+1)(2i+1) \quad (185)$$

și prin urmare :

$$Z_n = (i+1)(2i+1) \quad (186)$$

Exemplu 68

Să se calculeze funcția de partiție a o-H_2 și a o-D_2 dacă pentru o-H_2 valoarea lui $i = 1/2$ iar pentru o-D_2 , $i = 1$.

Rezolvare

$$Z_{n_{\text{oH}_2}} = \left(\frac{1}{2} + 1\right)\left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1\right) = \frac{3}{2} \cdot 2 = 3$$

$$Z_{\text{noD}_2} = (1+1)(2+1) = 6$$

Dacă cele două specii de hidrogen para și orto sunt în echilibru una cu cealaltă atunci funcția de partiție a amestecului se calculează ca suma funcțiilor de partiție. La temperaturi ridicate, din cauza ponderii statistice a oH_2 egală cu 3, amestecul de echilibru conține 3 părți de orto și una de parahidrogen. La temperaturi scăzute va fi favorizată varietatea parahidrogen pentru că odată cu scăderea temperaturii toate moleculele se găsesc la nivelul energetic de rotație zero, care este o stare particulară a parahidrogenului. Așa că putem vorbi despre 4 feluri de hidrogen : parahidrogen pur, ortohidrogen pur, amestecul lor de echilibru și amestecul 3:1. În mod normal hidrogenul se găsește sub forma 3:1. Așa că toate funcțiile termodinamice care se calculează, E sau C_v , sunt medii ponderate ale celor două specii de hidrogen.

E. Funcția de partiție electronică.

Nivelele de excitație electronică sunt despărțite prin energii de ordinul 1 eV care înseamnă : $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{4,18} \text{ cal} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{4,18} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 23,054 \text{ cal/mol} = 23,054 \text{ Kcal/mol}$. Această valoare este mult mai mare decât energia RT calculată la temperatura obișnuită adică : $1,987 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal/mol} \cdot 300 \text{ K} = 0,956 \text{ Kcal/mol}$ și din această cauză se neglijează populația atomică la temperatura camerei ; dar se ia în considerare valoarea funcției de partiție electronică pentru nivelul energetic de bază.

Firește pentru temperaturi de câteva mii grade K o cantitate semnificativă de atomi se găsesc în stare excitată iar moleculele pot fi chiar disociate.

Funcția de partiție pentru nivelul energetic $\mathcal{E}_e$ este :

$$Z_e = g_e e^{-\mathcal{E}_e/kT} \quad (187)$$

în care $g_e = 2j+1$, j fiind numărul cuantic electronic și este egal cu momentul total unghiular electronic.

$$\text{Deci : } Z_e = (2j+1) e^{-\mathcal{E}_e/kT} \quad (188)$$

Spre exemplu starea fundamentală a hidrogenului este $^2S_{1/2}$

deci $j = 1/2$ și degenerarea atomului de hidrogen în starea sa fundamentală este 2. Starea fundamentală a Cl_2 este $^2P_{3/2}$, deci $j = 3/2$ și $g_e = (2 \cdot \frac{3}{2} + 1) = 4$.

Exemplu 69

Să se calculeze valoarea funcției de partiție electronică a Cl atomic, la 1000 K, dacă energia primei stări excitate are valoarea 0,11 eV.

Rezolvare

Starea fundamentală a Cl este $^2P_{3/2}$, deci $g_e = 4$.

Prima stare excitată este $^2P_{1/2}$, deci $g_e = (2 \cdot \frac{1}{2} + 1) = 2$

$\mathcal{E}_0 = 0$ iar $\mathcal{E}_1 = 0,11 \text{ eV} = 0,11 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,76 \cdot 10^{-20} \text{ J}$.

$Z_e = 4 + 2e^{\frac{-1,76 \cdot 10^{-20}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 1000 \text{ K}}} = 4 + 2(0,2793) = 4,5587$ adică 12,25 % este contribuția celui de al doilea termen.

Deci dacă sistemul este ideal și dacă aproximația Born-Oppenheimer este respectată (aproximația Born-Oppenheimer stabilește ca mișcarea electronilor și a nucleului pot fi tratate independent pentru că masa nucleului este de 2000 ori mai mare ca a unui electron și în timpul mișcării electronilor poziția nucleului poate fi considerată neschimbată), atunci funcția de partiție totală se scrie :

$Z = Z_o \cdot Z_{tr} \cdot Z_r \cdot Z_v \cdot Z_n \cdot Z_e$, adică pentru o moleculă :

$$Z = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \cdot \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \cdot \frac{1}{(1 - e^{-h\nu/kT})} \cdot (2i+1)(2j+1) \cdot Z_o \quad (189)$$

3.5.3.4. Entropia gazului ideal.

Odată calculate funcțiile de partiție, putem, prin folosirea ecuației (146) să calculăm valoarea absolută a entropiei. În cazul gazului monoatomic ideal, moleculele au numai energie de translație, adică entropia se calculează cu :

$$S = R \ln \frac{Z_{tr}}{N} + RT \left(\frac{\partial \ln Z_{tr}}{\partial T} \right) + R \quad (190)$$

cu

$$Z_{tr} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V$$

deci :

$$S = R \ln \frac{(2\pi m k T / h^2)^{3/2} \cdot V}{M} + RT \left[\frac{\partial \ln(2\pi m k / h^2)}{\partial T} + \frac{3}{2} \left(\frac{\partial \ln T}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_V \right] + R$$

$$= R \ln \frac{(2\pi m k T / h^2)^{3/2} RT}{M} + \frac{5}{2} R \quad (191)$$

Dacă se înlocuiește masa moleculei cu masa moleculară a gazului, adică $m = M/6,023 \cdot 10^{23}$, dacă se înlocuiesc constantele universale cu valorile lor și se trece de la logaritm natural la zecimal se obține o relație simplificată de forma :

$$S = 4,576 \left(\frac{5}{2} \lg T + \frac{3}{2} \lg M - \lg P - 0,5055 \right) \quad (192)$$

ecuație care a fost stabilită de Sackur și Tetrode și îi poartă numele.

La $P = 1$ atm. ecuația se simplifică în :

$$S = 4,576 \left(\frac{5}{2} \lg T + \frac{3}{2} \lg M - 0,5055 \right) \quad (193)$$

La 25°C și $P = 1$ atm se obține

$$S = 6,8635 \lg M + 25,991 \text{ (cal/mol.K)} \quad (194)$$

Exemplu 70

Să se calculeze valoarea absolută a entropiei Kr la 27°C și 1 atm.

Rezolvare

Entropia se calculează cu ecuația (193)

$$S_{\text{Kr}} = 4,576 \left(\frac{5}{2} \lg 300 + \frac{3}{2} \lg 83,8 - 0,5055 \right) = 39,22 \text{ cal/mol K} = 164,1 \text{ J/mol.K}$$

Valorile obținute cu ecuațiile de mai sus conduc la rezultate apreciabile în calcularea entropiei gazului monoatomic. Astfel pentru Ar valoarea calculată este 15,54 u.e. iar valoarea calorimetrică este 15,6 ; pentru N_2 valoarea calculată este 18,30 în timp ce valoarea experimentală este 18,3 .

În cazul moleculelor poliatomice trebuie să se introducă contribuția gradelor de libertate de rotație, vibrație și dacă este

necesar, și contribuția electronică. Dacă considerăm funcția de partiție ca produsul : $Z = Z_{tr} \cdot Z_i$ atunci $S = S_{tr} + S_i$ și dacă utilizăm pentru calcul ecuația (150) se obține :

$$S = \left[k \ln \frac{Z_{tr}^N}{N!} + RT \left(- \frac{\partial \ln Z_{tr}}{\partial T} \right)_V \right] + \left[k \ln Z^N + RT \frac{\ln Z_i}{\partial T} \right] \quad (191)$$

pentru că valoarea lui $N!$ este introdusă în termenul translatațional iar derivata din termenul doi nu este o derivată parțială pentru că funcția de partiție internă nu depinde de volum :

Deci

$$S_{tr} = R \ln Z_{tr} + RT \frac{d \ln Z_{tr}}{dT} \quad (192)$$

și

$$S_v = R \ln Z_v + RT \frac{d \ln Z_v}{dT}$$

Pentru moleculele biatomice și pentru molecule poliatomice liniare se scrie :

$$S = R \ln \frac{(2 \pi m k T / h^2)^{3/2} \cdot V}{N!} + \frac{3}{2} R + R \ln \frac{T}{\sigma \theta_{rot}} + R + R \left\{ \frac{\Theta_v / T}{\exp(\Theta_v / T) - 1} - [1 - \exp(-\Theta_v / T)] \right\} \quad (193)$$

Valorile entropiilor obținute cu această ecuație sunt precise în limita erorilor de calcul și comparabile cu valorile obținute experimental. Dar se obțin diferențe mari pentru molecule ca CO , N_2O , NO și H_2O . Spre exemplu pentru CO ecuația (193) conduce la valoarea 19,22 cal/mol, K în timp ce valoarea experimentală este 18,6 .

Exemplu 71

Să se calculeze entropia HCl gaz la $P = 1$ atm și $27^\circ C$ dacă $\Theta_r = 15,2$ K și $\Theta_v = 4152$ K.

Rezolvare

Se calculează volumul molar al HCl gaz la $P = 1$ atm.

$$v = \frac{RT}{P} = \frac{8,2 \cdot 10^{-5} \text{ atm m}^3/\text{mol K} \cdot T(\text{K})}{1 \text{ atm}} = 8,2 \cdot 10^{-5} T \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$z_{\text{tr mol}} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} v = \frac{(2\pi \frac{M}{N} \cdot \frac{R}{N} \cdot T)^{3/2} \cdot v}{h^3}$$

$$z_{\text{tr molec}} = \frac{z_{\text{tr mol}}}{N} = \frac{(2\pi M RT)^{3/2} \cdot v}{h^3 N^4}$$

$$= \frac{[(6,28) \cdot M \cdot (10^{-3} \text{ Kg/mol}) (8,314 \text{ J/mol K}) (TK)]^{3/2} \cdot 8,2 \cdot 10^{-5} T \text{ m}^3/\text{mol}}{(6,626 \cdot 10^{-33} \text{ J.s})^3 (6,023 \cdot 10^{23})^4}$$

$$= 0,02557 T^{5/2} M^{3/2}$$

$$S_{\text{tr}} = R \left[\frac{5}{2} + \ln (2\pi m kT/h^2)^{3/2} \cdot v \right]$$

$$= R \left[\frac{5}{2} + \ln 0,02557 \right] + R \ln(T^{5/2} M^{3/2})$$

$$= -9,697 + 8,314 \ln(300^{5/2} \cdot 36,5^{3/2})$$

$$= 153,72 \text{ J/mol, K}$$

$$S_r = R + R \ln \frac{T}{\Theta_r} = 8,314 + 8,314 \ln \frac{300}{15,2} = 33,11 \text{ J/mol K}$$

$$S_v = R \left\{ \frac{\Theta_v/T}{\exp(\Theta_v/T) - 1} - \ln [1 - \exp(\Theta_v/T)] \right\}$$

$$= 8,314 \left\{ \frac{4152/300}{\exp(4152/300) - 1} - \ln(1 - e^{-4152/300}) \right\}$$

$$= 10,41 \cdot 10^{-5} \text{ J/mol, K}$$

$$\text{Considerând } S_e = 0$$

$$S = S_{\text{tr}} + S_r + S_v = 186,83 \text{ J/mol K.}$$

3.6. Entropia și ireversibilitatea reacțiilor chimice.

Afinitate chimică.

În capitolele anterioare s-a făcut distincția între schimbul de entropie $dS = \delta Q/T$ asociat unui transfer reversibil de căldură către mediul înconjurător și variația de entropie apărută în urma unui proces ireversibil ce decurge total în sistem. Transferul de

căldură de la și către mediul ambiant este exprimat de relația

$\delta Q \leq T dS$, semnul inegalității exprimând deficitul de entropie. Pentru a menține semnul egalității expresia de mai sus se scrie în forma ecuației (45)

$$\delta Q = T dS - \delta Q' \quad (45)$$

În cazul unei reacții chimice, există numai două căi prin care cantitatea de substanță a reactanților se poate modifica: prin pierdere sau câștig de substanță de la sau către mediul ambiant, dacă sistemul este deschis și modificarea de compoziție datorită desfășurării unei reacții chimice în interiorul sistemului, dacă sistemul este închis.

Dacă considerăm că $\frac{dn_i}{v_i} = \frac{dn_i'}{\lambda}$ unde λ este gradul de avansare al reacției și dacă explicităm valoarea căldurii necompensate a lui Clausius, $\delta Q'$, atunci putem scrie:

$$\delta Q' = T dS - \delta Q$$

Considerând că parametrii asociației entropiei sunt T , P și λ iar δQ se exprimă ca $\delta Q = dH - V dP$, atunci relația de mai sus devine:

$$\begin{aligned} \delta Q' &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T,P} d\lambda \right] - \\ &- \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\lambda} - V \right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{T,P} d\lambda \right\} = \\ &= \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,\lambda} - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\lambda} \right] dT + \left\{ T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,\lambda} - \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\lambda} - V \right] \right\} dP + \\ &+ \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{T,P} \right] d\lambda \quad (194) \end{aligned}$$

Deoarece $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,\lambda}$ și $T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\lambda} - V$, coeficienții lui dT și dP sunt zero și ecuația (194) se reduce la:

$$\delta Q' = -(\Delta H_{T,P} - T \Delta S_{T,P}) d\lambda \quad (195)$$

Termenul din paranteză se numește afinitate chimică. Se notează cu:

$$A = -(\Delta H - T \Delta S) = \delta Q' / d\lambda \quad (196)$$

și cum întotdeauna $\delta Q' > 0$ înseamnă că $\Delta d\lambda > 0$ deci $A > 0$.

Relația (45) de mai sus se poate scrie acum sub forma a patru relații termodinamice :

$$dE = TdS - PdV - Ad\lambda$$

$$dH = TdS + VdP - Ad\lambda$$

$$dF = -SdT - PdV - Ad\lambda$$

$$dG = -SdT + VdP - Ad\lambda \quad (197)$$

în care F și G sunt potențiale termodinamice și vor fi introduse în capitolul 3.7.

Valoarea afinității chimice este măsurabilă și prin diferența potențialelor chimice, μ_i , înmulțite cu coeficienții stoichiometrici respectivi adică :

$$A = -\left(\sum_i \nu_i' \mu_i' - \sum_i \nu_i \mu_i\right) \quad (198)$$

asa că valoarea afinității din ecuațiile (197) și (198) se poate exprima prin una din relațiile :

$$\begin{aligned} A &= -\left(\sum_i \nu_i' \mu_i' - \sum_i \nu_i \mu_i\right) = T\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{E,V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{H,P} = \\ &= -\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} \quad (199) \end{aligned}$$

Afinitatea, așa cum rezultă din ecuația (196), reprezintă valoarea căldurii necompensate la variația gradului de avansare al reacției cu o unitate, adică atunci când reacționează un echivalent gram de substanță.

Afinitatea ca funcție poate avea ca parametri asociați T, P ; T, V ; S, V ; S, P ; E, V ; H, P , etc. Diferențiala afinității ca funcție de stare este o diferențială totală exactă.

Dacă împărțim relația (195) la timp atunci

$$\frac{\delta Q'}{dt} = A \frac{d\lambda}{dt} = Av \quad (200)$$

unde v este viteza de desfășurare a reacției ; deci producerea de entropie într-un proces izolat $\delta Q'/Tdt$ este proporțională cu viteza

de reacție, v .

Deoarece, în orice proces natural, producerea de entropie trebuie să fie pozitivă, înseamnă că $\Delta v/T > 0$.

În cazul în care $A > 0$, $v > 0$ și $\sum_i v_i' \mu_i' - \sum_i v_i \mu_i < 0$, procesul evoluează spontan de la dreapta la stânga.

În cazul în care $A < 0$, $v < 0$ și $\sum_i v_i' \mu_i' - \sum_i v_i \mu_i > 0$ procesul evoluează de la dreapta la stânga.

La echilibru $A = 0$, $v = 0$ și $\sum_i v_i' \mu_i' - \sum_i v_i \mu_i = 0$

Dacă considerăm că parametrii asociați afinității sunt T, P și λ atunci într-o reprezentare tridimensională, $A(T, P, \lambda) = 0$ apare ca o suprafață de echilibru ca în figura 17.

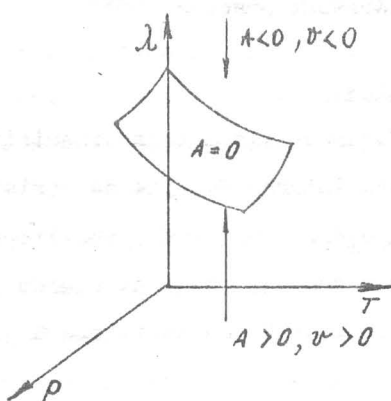


Fig. 17 Suprafața de echilibru caracterizată de $A(T, P, \lambda) = 0$

Afinitatea este o mărime foarte utilizată în tratarea proceselor ireversibile. Dacă are loc un singur proces ireversibil atunci $vA > 0$ și cele două mărimi A și v trebuie să aibă același semn. Dacă însă au loc două procese reversibile simultane, deci cuplate, trebuie ca $v_1 A_1 + v_2 A_2 \geq 0$; în acest caz este posibil să avem și situația $v_1 A_1 < 0$ dacă $v_2 A_2 > |v_1 A_1|$.

Deci afinitatea chimică introduce încă un criteriu de apreciere al spontaneității și sensului de evoluție al unui proces chimic.

Exemplu 72

Se propune reacția de "fixare" a azotului atmosferic conform reacției: $N_2(g) + 2 H_2O(l) = NH_4NO_2(s)$. Să se calculeze afinitatea chimică și să se arate dacă reacția este posibilă, când se cunosc următoarele valori ale entalpiei libere standard:

	$N_2(g)$	$H_2O(l)$	$NH_4NO_2(s)$
$\Delta G^\circ (\text{Kcal/mol})$	0	-56,7	-35

Rezolvare

Se folosește ecuația (195) conform căreia

$$A = -[\Delta H - T\Delta S] = -\Delta G$$

Valoarea lui ΔG calculată pe reacția de mai sus este :

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{NH_4NO_2} - \Delta G^\circ_{N_2} - 2G^\circ_{H_2O} = -35 - (0 - 2 \cdot 56,7) = 10 \text{ Kcal}$$

$$A^\circ = -10 \text{ Kcal.}$$

Deci, reacția nu se poate realiza și valoarea negativă ridicată a afinității chimice arată că nu are sens să se încerce stabilirea unor condiții experimentale în alte condiții de T și P pentru ca randamentul să devină interesant practic.

3.7. Potentiale termodinamice.

Prin formularea ecuației fundamentale a termodinamicii :

$S = S(E, V_1, n_1, n_2 \dots n_i)$ sau a energiei interne funcție de variabilele extensive corespunzătoare $E = E(S, V, n_1, n_2 \dots n_i)$ s-a stabilit posibilitatea termodinamică a unui proces sau s-a precizat starea de echilibru a sistemului în condiții de E și V constante sau S și V constante.

Procesele interesante în studiul chimiei ca transformări de fază, reacții chimice sau procese fizice și chimice simultane decurg în mod obișnuit în alte condiții, adică la T și P constante sau la T și V constante, ceea ce impune stabilirea altor criterii termodinamice de evoluție și echilibru.

Transformarea ecuației fundamentale într-o formă potrivită unor astfel de procese se poate realiza, formal, prin metoda transformărilor Legendre, dar se va recurge la metoda transformărilor din aproape în aproape prin aplicarea enunțurilor principiului I și II.

Din ecuația fundamentală, deci din ecuația potențialului $E = E(S, V, n_1, n_2 \dots n_i)$ se obțin ecuațiile potențialelor : entalpia

$H = H(S, P, n_1 \dots n_i)$, energia liberă adică potențialul izoterm-izocor
 Helmholtz : $F = E - TS = F(T, V, n_1, n_2 \dots n_i)$ și entalpia liberă sau
 potențialul izoterm-izobar Gibbs definit de relația
 $G = H - TS = G(T, P, n_1, n_2 \dots n_i)$.

Denumirea de potențiale termodinamice se explică prin faptul
 că variațiile lor în anumite condiții corespund lucrului schimbat
 de sistem. Potențialele termodinamice permit exprimarea unor noi
 enunțuri matematice ale principiului II al termodinamicii dar echi-
 valente cu cele enunțate până acum.

În capitolul 2 s-a precizat că lucrul mecanic al unui pro-
 ces, în general, depinde de drumul urmat de proces. Lucrul mecanic
 într-un proces de echilibru este un lucru mecanic maxim. Lucrul
 mecanic în orice proces de neechilibru este mai mic decât lucrul me-
 canic maxim al procesului de echilibru.

Dacă combinăm enunțul primului principiu al termodinamicii
 cu enunțul principiului doi și dacă ținem seama de faptul că în ori-
 ce proces un lucru mecanic cedat, spre exemplu, este afectat de sem-
 nul minus, dar se efectuează pe baza căldurii primită de sistem,
 care are semnul plus, putem scrie :

$$\delta W = \delta Q - dE \leq TdS - dE \quad (201)$$

Mărima termenului din dreapta inegalității nu depinde de
 faptul că procesul este de echilibru sau neechilibru. În schimb par-
 tea stângă a inegalității depinde de acest lucru. Astfel pentru un
 proces de echilibru :

$$\delta W = dW_{\text{echil}} = TdS - dE \quad (202)$$

în timp ce pentru un proces de neechilibru :

$$\delta W < TdS - dE \quad (203)$$

și dacă comparăm (202) cu (203) apare evident că :

$$dW_{\text{echil}} > \delta W \quad (204)$$

adică lucrul mecanic al unui proces de echilibru este maxim.

lucru maxim nu depinde de drumul procesului, este determinat de starea inițială și finală a sistemului, deci diferențiala este o diferențială totală exactă. Spre exemplu în cazul unui proces adiabatic de echilibru : $S = ct$ și

$$dW_{\text{echil}} = -dE = E_1 - E_2 \quad (205)$$

deci valoarea lucrului maxim este determinată de modificarea energiei interne a sistemului. Dacă lucrul exprimat de ecuația (202) este privit ca o diferențială, atunci integrarea ecuației (202) conduce la :

$$W_{\text{max}} = T(S_2 - S_1) - (E_2 - E_1) \quad (206)$$

sau

$$W_{\text{max}} = (E_1 - TS_1) - (E_2 - TS_2) \quad (207)$$

Expresiile din paranteze sunt și ele funcții de stare ale sistemului

Se notează cu :

$$F = E - TS \quad (208)$$

$$\text{așa că } W_{\text{max}} = F_1 - F_2 = -\Delta F \quad (209)$$

F se numește energie liberă Helmholtz sau funcția de lucru a sistemului. Deci putem afirma că într-un proces izoterm-izocor și de echilibru, lucrul mecanic maxim de expansiune reprezintă scăderea energiei Helmholtz a sistemului. Dacă scriem ecuația (208) în forma:

$$E = F + TS \quad (210)$$

constatăm că energia internă este constituită din două părți :

o energie legată TS și o energie liberă Helmholtz, F .

Numai energia liberă, pe care sistemul o dă mediului înconjurător la $T = ct$, poate fi convertită în lucru. Condiția pentru o astfel de conversie este ca procesul să fie de echilibru ; pentru un proces de neechilibru, energia liberă se transformă parțial sau total în căldură.

A doua parte a energiei interne, energia legată TS , într-un proces care are loc la $T = ct$. nu produce lucru mecanic ci se tran-

sformă integral în căldură, adică $T\Delta S = Q$. Deci putem afirma că entropia este factorul de capacitate al energiei legate.

Diferențiala totală a funcției F din ecuația (208) este :

$$dF = dE - TdS - SdT \quad (216)$$

în care dacă introducem expresia $dE - TdS = -\delta W$ din ecuația (202) sau din (203), se obține :

$$dF \leq -SdT - \delta W \quad (217)$$

ecuație care la $T = \text{ct}$ înseamnă :

$$dF_T \leq -\delta W \quad (218)$$

Dacă în procesul de echilibru se efectuează numai lucru de expansiune, atunci ecuația (217) se poate scrie și în forma

$$dF \leq -SdT - PdV \quad (219)$$

La T și V constante ecuația (219) înseamnă :

$$dF_{T,V} \leq 0 \quad (220)$$

Ecuația (220) exprimă criteriul Helmholtz de desfășurare Δ echilibru a proceselor, adică energia liberă Helmholtz a unui sistem descrește în procese naturale, spontane care au loc la T și V constante. Sistemul atinge starea de echilibru la valoarea minimă a lui F , adică la echilibru

$$dF_{T,V} = 0 \quad \text{și} \quad (d^2F)_{T,V} > 0 \quad (221)$$

Energia liberă Helmholtz este o funcție de stare, diferențiala sa este totală exactă și are ca parametrii asociați T , V și λ :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda$$

Dacă se reia ecuația (216) : $dF = dE - TdS - SdT$ și se înlocuiește valoarea lui TdS cu $TdS = dE + PdV + Ad\lambda$ atunci se obține :

$$dF = dE - dE - PdV - Ad\lambda - SdT = -SdT - PdV - Ad\lambda \quad (222)$$

din care se pune în evidență semnificația derivatelor parțiale ale energiei libere, adică :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (223)$$

adică derivata parțială a energiei libere în raport cu parametrul

intensiv, temperatură, definește parametrul extensiv, S , cu semn schimbat

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = -P \quad (224)$$

adică derivata parțială a energiei libere în raport cu parametrul extensiv, V , definește parametrul intensiv, P , cu semn schimbat, și

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = -A \quad (225)$$

adică derivata parțială a energiei libere în raport cu gradul de avansare al reacției definește afinitatea chimică, A , cu semn schimbat.

Exemplu 73

O rezistență de 100Ω este menținută constantă la $T = 300 \text{ K}$. Prin această rezistență se trece un curent de 10 A timp de 300 s . Să se calculeze :

- variația entropiei rezistenței ;
- variația entropiei universului ;
- variația energiei interne a universului
- variația energiei libere Helmholtz a universului

Rezolvare

a) deoarece $T = \text{ct}$, starea rezistenței nu se schimbă. Entropia este o funcție de stare : $S = S(T, V)$, deci variația de entropie a rezistenței este zero. $\Delta S_1 = 0$

b) Căldura pe care o cedează rezistența mediului înconjurător se calculează cu relația : $I^2 R t = 10^2 \cdot 100 \cdot 300 = 3 \cdot 10^6 \text{ J}$. Creșterea de entropie a sursei de căldură este

$$\Delta S_2 = \frac{3 \cdot 10^6}{300} = 10^4 \text{ J/K}$$

Deci variația de entropie a universului este

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 10^4 \text{ J/K}$$

c) Pentru că lucrul mecanic este zero, variația de energie internă este :

$$\Delta E = 3 \cdot 10^6 \text{ J}$$

d) Variația de energie liberă a universului este

$$\Delta F = \Delta E - T \Delta S = 3 \cdot 10^6 - 300 \cdot 10^4 = 0$$

Exemplu 74

Să se calculeze valoarea lui ΔF pentru procesul reversibil:

Rezolvare

Considerând că procesul este reversibil și este condus izoterm

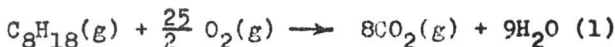
$$\Delta F = -W_{\max} = - (\text{lucru de comprimare})$$

$$= - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= -(2 \text{ moli})(8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(300 \text{ K}) \ln \frac{1}{5} = 8,029 \text{ kJ}$$

Exemplu 75

Să se calculeze valoarea lui ΔF pentru procesul



dacă $\Delta H = -5,93 \cdot 10^3 \text{ kJ}$ iar valorile entropiilor standard în $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ sunt :

$$463,67 \quad 205,03 \quad 213,64 \quad 69,94$$

Se consideră că reactanții se găsesc inițial la $P = 1 \text{ atm}$ și $T = 298 \text{ K}$, reacția este efectuată în bomba calorimetrică și este completă.

Rezolvare

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta \nu RT = -5,93 \cdot 10^3 \text{ kJ} - (8 - \frac{25}{2} - 1)(8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298 \text{ K})$$

$$= -5916,67 \text{ kJ}$$

ΔS nu se poate calcula ca simplă diferență între entropiile produselor de reacție și a reactanților pentru simplul motiv că numărul de moli ai produselor de reacție crește, așa că presiunea produselor nu va fi aceeași cu a reactanților. Din ecuația gazului perfect scrisă pentru condiții inițiale și finale se obține relația :

$$n_i \cdot P_i = n_f \cdot P_f \text{ de unde}$$

$$P_f = P_i \cdot \frac{n_i}{n_f} = (1 \text{ atm}) \left(\frac{8 \text{ moli}}{13,5 \text{ moli}} \right) = 0,593 \text{ atm.}$$

La această valoare a presiunii entropia lichidului rămâne constantă.

În schimb entropia CO_2 la $0,593 \text{ atm}$ are altă valoare decât la 1 atm și anume :

$$S = S^\circ + R \ln \frac{P_1}{P_2} = 213,64 + (8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \ln \frac{1 \text{ atm}}{0,593 \text{ atm}}$$

$$= 217,99 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

Aşa că variația de entropie a reacției este :

$$\begin{aligned}\Delta S &= (8 \text{ moli})(217,99 \text{ J/mol K}) + (9 \text{ moli})(69,94 \text{ J/mol K}) - \\ &\quad - (1 \text{ mol})(463,67 \text{ J/mol K}) - (12,5 \text{ moli})(205,03 \text{ J/mol K}) \\ &= -653,165 \text{ J/K}\end{aligned}$$

Prin urmare :

$$\begin{aligned}\Delta F &= \Delta E - T\Delta S = -5916,67 - (298 \text{ K})(-653,165 \text{ J/K}) \cdot (10^{-3} \text{ kJ/J}) \\ &= -5722,03 \text{ kJ}.\end{aligned}$$

Exemplu 76

5 moli de gaz ideal sunt comprimați de la 1 atm la 6 atm la 27°C. Să se calculeze ΔF .

Rezolvare

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\Delta F = - \int_{V_1}^{V_2} P \, dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

deci :

$$\Delta F = -(5 \text{ moli})(8,314 \text{ J/mol K})(300 \text{ K}) \ln \frac{1}{6} = 22,345 \text{ kJ}.$$

Exemplu 77

5 moli de O_2 la $P = 1 \text{ atm}$ și $t = 25^\circ\text{C}$ sunt încălzite la volum constant la 127°C . Să se calculeze valoarea lui ΔF dacă $S_{O_2}^\circ = 205,029 \text{ J/mol K}$ și $C_V = 21,13 \text{ J/mol K}$. Se presupune că valoarea lui C_V rămâne constantă în acest interval de temperatură.

Rezolvare

La $V = \text{ct}$ variația energiei libere este

$$dF = -SdT \quad \text{și} \quad \Delta F = - \int_{298}^{400} SdT$$

Entropia este de asemenea funcție de temperatură și volum; dar la volum constant :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} \quad \text{așa că} \quad S = C_V \ln T + \text{ct}$$

La 298 K ; $S = S_{298}$ așa că : $\text{ct} = S_{298} - C_V \ln 298$ astfel că valoarea entropiei este :

$$S = S_{298} - C_V \ln 298 + C_V \ln T \quad \text{și deci}$$

$$\Delta F = - \int_{298}^{400} S_{298} dT + \int_{298}^{400} C_v \cdot \ln 298 dT - \int_{298}^{400} C_v \ln T dT =$$

$$= -S_{298} \cdot T \Big|_{298}^{400} + C_v \ln 298(T) \Big|_{298}^{400} - C_v \left[T \ln T - T \right] \Big|_{298}^{400}$$

$$= -(205,029 \text{ J/mol K})(400-298)\text{K} + (21,13 \text{ J/mol K})\ln 298(400-298) - (21,13 \text{ J/mol K})(400 \ln 400 - 298 \ln 298 - 400 + 298)$$

$$= 209130 + 12278,72 - 12611,482 = -21,25 \text{ KJ}$$

Exemplu 78

Se dă reacția și următoarele date la 25°C.



	$\text{H}_2\text{S(g)}$	$\text{O}_2\text{(g)}$	$\text{H}_2\text{O(l)}$	$\text{SO}_2\text{(g)}$
$\Delta H_f^\circ (\text{KJ})$	-20,146	0	-285,838	-296,897
$S^\circ (\text{J/mol K})$	248,53	205,029	69,915	248,53

Să se calculeze valoarea lui ΔF și să se arate :

- dacă reacția este spontană sau nu
- să se calculeze temperatura la care reacția va fi inversă

Rezolvare

$$\text{a) } \Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} + \Delta H_f^\circ \text{SO}_2 - \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{S} - \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ \text{O}_2$$

$$= (-285,838 \text{ kJ/mol})(1 \text{ mol}) + (-296,897 \text{ kJ/mol})(1 \text{ mol}) - (-20,146 \text{ kJ/mol})(1 \text{ mol}) = -562,589 \text{ kJ.}$$

$$\Delta E^\circ = \Delta H^\circ - \Delta \nu RT = -562,589 - (1-1-\frac{3}{2})(8,314 \text{ J/mol K})(298) \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{J}}$$

$$= -558,87 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ \text{H}_2\text{O} + S^\circ \text{SO}_2 - S^\circ \text{H}_2\text{S} - \frac{3}{2} S^\circ \text{O}_2 = -194,743 \text{ J/K}$$

Se calculează valoarea lui

$$\Delta F^\circ = \Delta E^\circ - T \Delta S^\circ = -558,87 - (-194,743)(298) = -500,84 \text{ kJ}$$

Deci reacția este spontană.

- Reacția va decurge în direcția inversă la o temperatură la care ΔF schimbă de semn. Această temperatură minimă este :

$$T_{\min} = \frac{\Delta E^{\circ}}{\Delta S^{\circ}} = \frac{-558,870 \text{ kJ}}{-194,743 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K}} = 2870 \text{ K}$$

Lucrul mecanic total efectuat într-un sistem termodinamic poate fi considerat ca suma dintre lucrul de expansiune, PV , și alte forme de lucru, adică pentru o cantitate mică de lucru se scrie :

$$\delta W = P dV + \delta W' \quad (226)$$

Dacă denumim W' drept lucru mecanic util și combinăm ecuația (226) cu (201) se obține :

$$PdV + \delta W' \leq TdS - dE \quad (227)$$

$$\text{de unde} \quad \delta W' \leq TdS - dE - PdV \quad (228)$$

Dacă se folosește o cantitate bine definită de lucru util atunci :

$$W' \leq T(S_2 - S_1) - (E_2 - E_1) - P(V_2 - V_1) \quad (229)$$

care rearanjată conduce la :

$$W' \leq (E_1 - TS_1 - PV_1) - (E_2 - TS_2 - PV_2) \quad (230)$$

adică lucrul util se obține pe seama descreșterii de entalpie liberă.

Se notează expresia din paranteză cu G și se numește entalpia liberă Gibbs :

$$G \equiv E - TS + PV = F + PV = H - TS \quad (231)$$

iar ecuația (230) devine :

$$W' \leq -\Delta G = G_1 - G_2 \quad (232)$$

Deoarece ΔG nu depinde de drumul procesului, atunci când T și P sunt constante, pentru procese de echilibru, W' va fi maximum:

$$W'_{\max} = -\Delta G_{T,P} \quad (233)$$

deci într-un proces izoterm-izobar lucrul maxim util este egal cu descreșterea energiei libere Gibbs.

În absența oricărei forme de lucru, cu excepția lucrului de expansiune :

$$(\Delta G)_{T,P} \leq 0 \quad (234)$$

care înseamnă criteriul Gibbs de spontaneitate și echilibru a proceselor și care arată că la T și P constante decurg spontan acele procese care sunt însoțite de descreșterea entalpiei libere Gibbs. La echilibru

$$\Delta G_{T,P} = 0 \quad \text{și} \quad (d^2G)_{T,P} > 0 \quad (235)$$

Exemplu 79

Amestecarea gazelor este un proces spontan ireversibil.

Să se arate, că $\Delta G < 0$ și că valoarea extremă se înregistrează, pentru un sistem binar, la $x_1 = x_2 = 1/2$.

Rezolvare

$$\Delta G_{am} = \Delta H_{am} - T \Delta S_{am}$$

Cum ΔH_{am} pentru un sistem de gaze ideale este $\Delta H_m = 0$ iar $\Delta S = -R \sum_i x_i \ln x_i$ înseamnă că pentru un sistem binar

$$\Delta G = 0 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = RT[x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1)]$$

Cum fracțiile molare sunt subunitare, logaritmul este negativ deci $\Delta G < 0$.

Pentru a calcula valoarea extremă trebuie ca

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{am}}{\partial x_1} \right)_{T,P} = RT \left[\ln x_1 + \frac{x_1}{x_1} - (1-x_1) \frac{1}{1-x_1} - \ln(1-x_1) \right] = 0$$

$$\ln \frac{x_1}{1-x_1} = 0 = \ln 1$$

$$\frac{x_1}{1-x_1} = 1 \quad \text{adică} \quad x_1 = \frac{1}{2} = x_2$$

Entalpia liberă Gibbs este o funcție de stare, diferențiala sa este totală exactă și i se pot asocia parametrii de stare ca de exemplu T, P și $\mathcal{N}$ și deci :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \quad (236)$$

Dacă se diferențiază și ecuația (231) și se egalează valorile coeficienților termenilor dT , dP și $d\lambda$ se obțin semnificațiile derivatelor parțiale ale entalpiei libere Gibbs

$$dG = dH - TdS - SdT = dH - dH + VdP - SdT - A d\lambda \quad (237)$$

$$dG = -SdT + VdP - A d\lambda \quad (238)$$

din care :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = -S \quad (239)$$

adică derivata parțială a entalpiei libere Gibbs în raport cu parametrul intensiv T este parametrul extensiv, S , cu semn schimbat

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = V \quad (240)$$

adică derivata parțială a entalpiei libere Gibbs în raport cu un parametru de stare, dacă celălalt parametru de stare în timp ce:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = -A \quad (241)$$

adică derivata parțială în raport cu gradul de avansare al reacției înseamnă minusul afinității chimice.

Exemplu 80

Să se calculeze ΔG - ΔF pentru reacția de combustie a n-propanului la 300 K.

Rezolvare

Reacția de combustie se scrie :



Din ecuația (231) se obține :

$$\Delta G = \Delta F + \Delta(PV)$$

Considerând că gazele sunt ideale :

$$\Delta G = \Delta F + \Delta \nu RT = \Delta F + (3-1-5(\text{moli}))(8,314 \text{ J/mol K})(300 \text{ K})$$

de unde

$$\Delta G - \Delta F = -7482,6 \text{ J.}$$

Exemplu 81

Să se calculeze valoarea lui ΔG pentru procesul



considerând procesul reversibil și gazul ideal.

Rezolvare

Din ecuația (231) dacă $T = \text{ct.}$ se obține relația de legătură între ΔG și ΔH , denumită și relația Gibbs-Helmholtz, adică

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

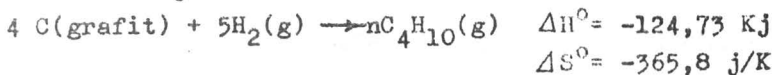
Deoarece temperatura este constantă $\Delta H = 0$, iar

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = (8,314 \text{ J/mol K})(2 \text{ moli}) \ln \frac{1}{5} = -26,17 \text{ J/K}$$

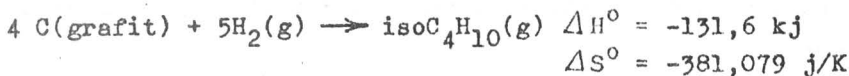
$$\Delta G = -(300 \text{ K})(-26,17 \text{ J/K}) = 8,029 \text{ kJ}$$

Exemplu 82

Pentru reacția :



Pentru reacția :



Să se calculeze ΔG° pentru reacția $\text{nC}_4\text{H}_{10}(\text{g}) \longrightarrow \text{isoC}_4\text{H}_{10}(\text{g})$

Rezolvare

Entalpia liberă de formare a n butanului este :

$$\Delta G_{f_n}^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -124,73 - (298 \text{ K})(-365,8) \cdot 10^{-3} = -15,72 \text{ kJ}$$

iar a izobutanului :

$$\Delta G_{f_{\text{izo}}}^\circ = -131,6 - (298 \text{ K})(-381,079) \cdot 10^{-3} = -18,04 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_{f_{\text{enol}}}^\circ = -18,04 - (-15,72) = -2,32 \text{ kJ}$$

Deci procesul este spontan.

Exemplu 83

Să se calculeze variația de entalpie liberă a unui proces reversibil de expansiune a unui mol de gaz ideal de la 100 atm la 20 atm, la temperatura de 25°C . Să se calculeze valoarea lui ΔG dacă în procesul de mai sus se intervine în transformare cu o presiune de 2 atm.

Rezolvare

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = (1 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol K})(298 \text{ K}) \cdot \ln \frac{20}{100}$$

$$= -3,988 \text{ KJ}.$$

ΔG este funcție de stare și nu depinde de drumul urmat de proces deci valoarea lui ΔG rămâne aceeași pentru că stările inițială și finală sunt definite.

Exemplu 84

Să se calculeze variația de entalpie liberă pentru procesul :

Rezolvare

Procesul de mai sus este o transformare de fază care are loc la $T = \text{ct}$.

$$\Delta^V_S = \frac{\Delta^V_H}{T_f}$$

$$\Delta G = \Delta^V_H - T \Delta^V_S = \Delta^V_H - T \cdot \frac{\Delta^V_H}{T} = 0$$

Deci ΔG pentru orice tranziție de fază este zero. Deci procesul de transformare de fază este un proces izoterm-izobar de echilibru.

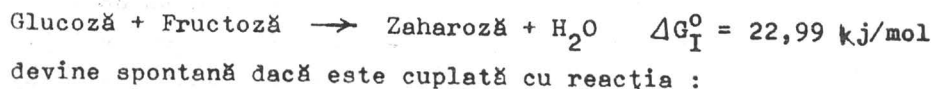
Până acum s-a precizat că pentru procese de echilibru

$\Delta G = 0$, pentru procese spontane $\Delta G < 0$ și pentru procese care nu sunt spontane $\Delta G > 0$.

Există cazuri speciale când o reacție care nu este spontană cuplată cu una spontană devine și ea spontană. Si asta se întâmplă atunci când suma entalpiilor libere ale celor două reacții cuplate este negativă. Deci în prezența unei reacții care are ΔG foarte negativ o reacție nes spontană devine spontană.

Exemplu 85

Să se arate că reacția :





în care ADP și ATP sunt : adenozină difosfat și adenozină trifosfat.

Rezolvare

Mecanismul de formare a zaharozei din glucoză și fructoză în prezența ATP este



Dacă adunăm cele două reacții :



Prin urmare :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{\text{I}}^{\circ} - \Delta G_{\text{II}}^{\circ} = (22,99 - 29,26) \text{ KJ/mol} = -6,27 \text{ kJ/mol}$$

3.7.1. Ecuații Gibbs-Helmholtz și Maxwell

Derivatele parțiale ale energiei libere Helmholtz și entalpiei libere Gibbs în raport cu parametrul intensiv temperatura sunt egale cu valorile entropiilor cu semn schimbat adică :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\text{Dar } G = H - TS \quad \text{și} \quad F = E - TS \quad \text{adică}$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \text{și} \quad F = E + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (242)$$

Pentru un proces izoterm-izobar sau izoterm-izocor

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad \text{și} \quad \Delta F = \Delta E + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \quad (243)$$

Ecuațiile poartă denumirea de ecuații Gibbs și Helmholtz.

$$\text{Decarece } \frac{G}{T} = \frac{H}{T} + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \text{sau} \quad \frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S$$

dacă se calculează diferențiala expresiei se obține :

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = d\left(\frac{H}{T}\right) - S \text{ adică}$$

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = \frac{dH}{T} - \frac{H}{T^2} dT - dS = -\frac{H}{T^2} dT + \frac{dH}{T} - dS \quad (244)$$

și pentru că : $dH = TdS + VdP$

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2} dT + \frac{V}{T} dP \quad (245)$$

și deci

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T} \right] = -\frac{H}{T^2} \quad (246)$$

și

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial P} \right]_T = \frac{V}{T} \quad (247)$$

sau pentru un proces :

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \text{sau} \quad \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_P = \Delta H \quad (248)$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial P} \right]_T = \frac{\Delta V}{T} \quad (249)$$

Relații similare se obțin pentru energia liberă Helmholtz, adică:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{\partial T} \right]_V = -\frac{\Delta E}{T^2} \quad (250)$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{\partial V} \right]_T = -\frac{\Delta P}{T} \quad (251)$$

Ecuatia (248) se folosește, în forma sa integrală, pentru calcularea entalpiei libere la o temperatură când se cunoaște entalpia liberă standard sau entalpia liberă la altă temperatură, în forma:

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (252)$$

Dacă variația valorii capacității calorice a produsilor de reacție în raport cu reactanții, pentru un proces chimic oarecare este exprimată sub forma unei dezvoltări :

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 \quad (253)$$

și dacă $\int_{298}^T d\Delta H = \int_{298}^T C_P dT$ conform legii Hirchoff, atunci :

$$\begin{aligned} \Delta H(T) = & \Delta H_{298} + \Delta a(T-298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2-298^2) + \frac{\Delta c}{3} (T^3-298^3) + \\ & + \frac{\Delta d}{4} (T^4-298^4) = I + \Delta a \cdot T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 + \frac{\Delta d}{4} T^4 \end{aligned} \quad (254)$$

$$\text{cu } I = \Delta H_{298} - 298 \cdot \Delta a - \frac{1}{2} 298^2 \Delta b - 298^3 \frac{\Delta c}{3} - 298^2 \frac{\Delta c}{4}$$

Dacă se înlocuiește valoarea lui $\Delta H(T)$ obținută cu ecuația (254) în ecuația (252) se obține expresia :

$$\Delta G_T = I + KT - \Delta aT \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - \frac{\Delta d}{12} T^4 \quad (255)$$

unde

$$K = \frac{\Delta G_{298} - I}{298} + \Delta a \ln 298 + \frac{\Delta b}{2} 298 + \frac{\Delta c}{6} 298^2 + \frac{\Delta d}{12} 298^3$$

În general, în aceste cazuri, se lucrează cu funcții de energie liberă de forma $(G_T^0 - E_0^0)/T$ sau $(G_T^0 - H_0^0)/T$ pentru că $H_0^0 = E_0^0$ la 0 K și astfel ΔG_T^0 se poate calcula expresia :

$$\frac{\Delta(G_T^0 - H_0^0)}{T} = \sum_1^{\text{produsi}} \nu_i \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) - \sum_1^{\text{reactanți}} \nu_i \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) \quad (256)$$

iar dependența de temperatură a lui ΔG^0 (pe reacție) este dată de expresia :

$$\Delta G^0 = T \left[\frac{\Delta(G_T^0 - H_0^0)}{T} \right] + \Delta H^0 \quad (257)$$

Aceste incremente de entalpie liberă pot fi găsite în ANEXA E.

Exemplu 86

Să se calculeze ΔG_{500}^0 pentru reacția :



dacă :

$$C_{P_{\text{H}_2\text{S}}} = 26,715 + 23,866 \cdot 10^{-3}T - 50,626 \cdot 10^{-7}T^2 \quad (\text{J/mol K})$$

$$C_{P_{\text{O}_2}} = 25,503 + 13,612 \cdot 10^{-3}T - 42,556 \cdot 10^{-7}T^2 \quad (\text{J/mol K})$$

$$C_{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 30,204 + 9,933 \cdot 10^{-3}T + 11,171 \cdot 10^{-7}T^2 \quad (\text{J/mol K})$$

$$C_{P_{\text{SO}_2}} = 25,719 + 57,923 \cdot 10^{-3}T - 380,87 \cdot 10^{-7}T^2 \quad (\text{J/mol K})$$

$$\Delta H_{298}^0 = -518,619 \text{ kJ și } \Delta G_{298}^0 = -495,946 \text{ kJ}$$

Rezolvare

Se calculează ΔC_p pentru ecuația de mai sus :

$$\Delta C_P = C_{P_{H_2O}} + C_{P_{SO_2}} - C_{P_{H_2S}} - \frac{3}{2} C_{P_{O_2}} =$$

$$= -9,0465 + 23,572 \cdot 10^{-3} T - 255,239 \cdot 10^{-7} T^2$$

din care : $\Delta a = -9,0465 \text{ j/mol K}$; $\Delta b = 23,572 \cdot 10^{-3} \text{ j/mol K}^2$
 $\Delta c = -255,239 \cdot 10^{-7} \text{ j/mol.K}^3$

Se calculează : $I = -518,619 - (-9,0465 \cdot 10^{-3})(298) -$
 $= \frac{1}{2} (23,572 \cdot 10^{-6})(298)^2 - \frac{1}{3} (-255,239 \cdot 10^{-10})(298)^3$
 $= -520,043 \text{ kj.}$

Se calculează apoi :

$$K = \frac{-495,946 - (-518,619)}{298} + (-9,0465) \ln 298 +$$

$$+ \frac{1}{2} (23,572 \cdot 10^{-3})(298) - \frac{1}{6} (255,239 \cdot 10^{-7})(298)^2 =$$

$$= 27,679 \text{ j/K} = 27,679 \cdot 10^{-3} \text{ kj/K}$$

Si inlocuind valorile lui I si K, se obtine cu ecuatia (264) valoarea lui ΔG_{500}^0 .

$$\Delta G_{500}^0 = -518,69 \text{ Kj} + (27,679 \cdot 10^{-3} \text{ kj/K})(500 \text{ K}) -$$

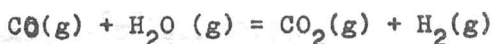
$$- (-9,0465 \cdot 10^{-3} \text{ kj/K})(500 \text{ K}) \ln 500 - \frac{1}{2} (23,572 \cdot 10^{-6} \text{ kj/K}^2)$$

$$(500 \text{ K})^2 - \frac{1}{6} (255,235 \cdot 10^{-10} \text{ kj/K}^3)(500 \text{ K})^3 =$$

$$= -479,16 \text{ kj}$$

Exemplu 87

Se consideră următoarea reacție :



Se dau următoarele date :

	CO(g)	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)
ΔH_f^0 (kj/mol	-110,52	-241,83	-393,54	0
S^0 (j/mol K)	197,91	188,72	213,64	130,59

Să se arate dacă reacția este posibilă în sensul de mai sus și să se calculeze temperatura la care reacția se inversează.

Rezolvare

Reacția este posibilă dacă $\Delta G < 0$.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$\Delta H^{\circ} = -393,54 - (-110,52) - (-241,83) = -41,19 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^{\circ} = 213,64 + 130,59 - 197,91 - 188,72 = -42,4 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta G^{\circ} = -41,19 \text{ kJ} - (298 \text{ K}) \cdot (-42,4 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K})$$

$$= -41,19 + 12,64 = -28,55 \text{ kJ.}$$

Deci reacția este posibilă.

Reacția ar merge în sens invers la o temperatură la care valoarea lui ΔG devine pozitivă. Presupunând că ΔS și ΔH nu se modifică apreciabil cu temperatura, această temperatură minimă se calculează din condiția $\Delta G^{\circ} = 0$.

$$0 = \Delta H^{\circ} - T_{\min} \Delta S^{\circ}$$

$$T_{\min} = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}} = \frac{-41,19 \cdot 10^3 \text{ J}}{-42,4 \text{ J/K}} = 971,5 \text{ K}$$

Deci la temperaturi mai mari decât 971,5 K reacția merge în sens opus.

În afara ecuațiilor fundamentale care definesc un potențial termodinamic, există multe alte relații care pot fi derivate din acestea și care permit calcularea variațiilor unei funcții în raport cu parametrii de stare. Aceste ecuații derivate sunt grupate sub denumirea de corelații Maxwell. Pentru deducerea lor se apelează la expresiile variațiilor potențialelor termodinamice :

$$dG = -S dT + V dP \quad (258)$$

$$dF = -S dT - P dV \quad (259)$$

$$dH = T dS + V dP \quad (260)$$

$$dE = T dS - P dV \quad (261)$$

Din ecuația (258) $(\frac{\partial G}{\partial T})_P = -S$ și $(\frac{\partial G}{\partial P})_T = V$ și dacă se mai derivatează încă odată, prima expresie în raport cu P și a doua în raport cu T se obține :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = -\frac{\partial S}{\partial P} \text{ și } \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \frac{\partial V}{\partial T} ,$$

$$\text{deci} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (261)$$

In mod similar ; $(\frac{\partial F}{\partial T})_V = -S$; $(\frac{\partial F}{\partial V})_T = -P$, deci

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\frac{\partial S}{\partial V} ; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\frac{\partial P}{\partial T} , \quad \text{adică}$$

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_P = (\frac{\partial P}{\partial T})_V \quad (262)$$

Pentru

$$\frac{\partial H}{\partial S} = T \quad \text{și} \quad \frac{\partial H}{\partial P} = V ; \quad \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial T}{\partial P} \quad \text{și} \quad \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = \frac{\partial V}{\partial S}$$

de unde :

$$(\frac{\partial T}{\partial P})_V = (\frac{\partial V}{\partial S})_T \quad (263)$$

In fine :

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T ; \quad \frac{\partial E}{\partial V} = -P ; \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial T}{\partial V} ; \quad \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = -\frac{\partial P}{\partial S}$$

adică :

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_P = -(\frac{\partial P}{\partial S})_V \quad (264)$$

Exemplu 88

Folosind relațiile Maxwell să se arate că :

$$a) \quad (\frac{\partial C_V}{\partial V})_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)_V \right]_V \quad \text{și}$$

$$b) \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = -T \left[\frac{\partial}{\partial T} (V\alpha) \right]_P$$

Rezolvare

Se pornește de la relația :

$$TdS = C_V dT + PdV \quad \text{care la } V = \text{ct. devine :}$$

$$TdS = C_V dT \quad \text{de unde} \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

a) Dacă se derivează C_V în raport cu volumul la $T = \text{ct.}$ se obține:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(T \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V$$

și cum

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{înseamnă că :}$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)_V \right] \quad \text{adică :}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\begin{aligned} \text{b) Cum } C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P ; \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right] = \\ &= T \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \right]_P \end{aligned}$$

$$\text{Cum } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ rezultă că :}$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]_P = - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = - T \left[\frac{\partial}{\partial T} (V\alpha) \right]_P$$

Deci

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\alpha$$

Exemplu 89

Să se calculeze W , Q , ΔE , ΔS , ΔH , ΔF și ΔG în procesul de comprimare a unui mol de gaz perfect de la 1 atm la 10 atm, la 1000 K.

Rezolvare

Procesul se poate schematiza în forma :

1 mol gaz perfect (1000 K, 1 atm) $\rightarrow$ 1 mol gaz perfect (1000 K, 10 atm)

Considerând procesul izoterm și cvasistatic :

$$W_{\text{rev}} = -RT \ln \frac{P_1}{P_2} = -4,573 \cdot 1000 \ln \frac{1}{10} = 4570 \text{ cal/mol} > 0$$

Decarece $\Delta E = 0$ în procese izoterme, înseamnă că :

$Q_{\text{rev}} = -W_{\text{rev}} = -4570 \text{ cal/mol}$, adică gazul cedează căldura pentru menținerea temperaturii constante

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = -\frac{4570}{1000} = -4,57 \text{ cal/mol K}$$

$$\Delta F = \int_{V_1}^{V_2} P dV - \int S dT = -RT \ln \frac{P_1}{P_2} = W_{\text{rev}} = 4570 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G = - \int S dT + \int_{P_1}^{P_2} V dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = 4570 \text{ cal/mol}$$

Deci $W_{\text{rev}} = \Delta F = \Delta G$, adică lucrul total corespunde lucrului PV absorbit de sistem în procesul de comprimare.

3.8. Potențiale chimice

Formarea unei soluții sau a unui amestec din diverși componenți, în mod spontan, la $T = \text{ct.}$ și $P = \text{ct.}$, este corelată cu scăderea entalpiei libere Gibbs a sistemului. Valoarea entalpiei libere Gibbs a unui mol de soluție depinde de concentrația componenților acesteia. În figura 18 este schematizată variația entalpiei libere Gibbs cu concentrația pentru un sistem binar

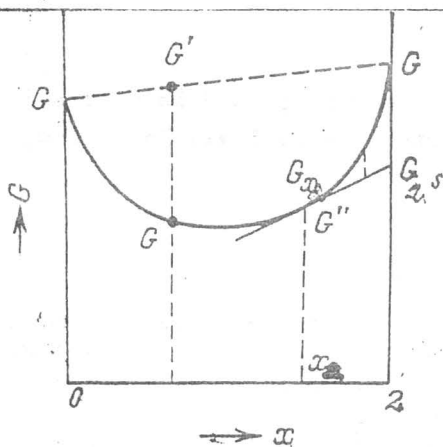


Fig. 18 Variația entalpiei libere cu concentrația

lichid constituit din componenții 1 și 2 miscibili în orice proporție. După cum se observă curba are convexitatea îndreptată în jos, deci este o curbă cu minim. Orice punct, G , de pe curbă este situat mai jos decât punctul G' poziționat pe linia dreaptă G_1G_2 corespunzătoare entalpiei libere a sistemului

constând din componenții 1 și 2 luați în aceeași proporție ca în soluție, dar neamestecați unul cu celălalt. Pentru o soluție formată din i componenți : $G = G(T, P, n_i)$. Pentru a găsi valoarea entalpiei libere Gibbs a unui component se apelează la relația care corelează valoarea lui G cu entalpia și entropia, adică $G = H - TS$. Considerând sistemul format din i componenți, pentru un component oarecare i al sistemului :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \mu_i \quad (265)$$

Derivata parțială $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ a fost numită de Gibbs potențial chimic și s-a notat cu μ_i (fără bară deasupra, deși este o mărime molară parțială).

Pentru a scrie expresia potențialului chimic într-o altă formă în care se pune în evidență dependența de parametrii de stare T, P și concentrație, considerăm că pentru formarea amestecului din cei i componenți :

$$H_{am} = \sum_{i=1}^n n_i \bar{H}_i, \quad (266)$$

conform ecuației Gibbs.

$$S_{am} = \sum_{i=1}^n n_i \bar{S}_i - R \sum_i n_i \ln x_i \quad (267)$$

$$G_{am} = \sum_{i=1}^n n_i \bar{H}_i - T \sum_{i=1}^n n_i \bar{S}_i + RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (268)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_{am}}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \bar{H}_i - T \bar{S}_i + RT \ln x_i \quad (269)$$

Pentru un component al unui sistem ideal :

$$\mu_i^{id} = H_i^{id} - T S_i^{id} + RT \ln x_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (270)$$

unde μ_i^* se numește potențial chimic standard și reprezintă valoarea lui μ_i^{id} pentru $x_i = 1$ când $\mu_i^{id} = \mu_i^*$; este funcție de T și P .

Termenul standard egal cu $\mu_i^* = H_i^{id} - T S_i^{id}$ poate fi exprimat explicit în funcție de temperatură și presiune astfel :

H_i^{id} se calculează din legea Kirchoff făcându-se integrarea între 0 și T adică :

$$H_i^{id} = H_{O_i} + C_{P_i} T \quad (271)$$

Termenul entropic înseamnă :

$$\begin{aligned} S_i^{id} &= S_{O_i} + C_v \ln T + R \ln V = S_{O_i} + (C_{P_i} - R) \ln T + R \ln V = \\ &= S_{O_i} + C_{P_i} \ln T - R \ln T + R \ln V = S_{O_i} + C_{P_i} \ln T - R \ln P - \\ &\quad - R \ln V + R \ln R + R \ln V = C_{P_i} \ln T - R \ln P + R \ln R + S_{O_i} \end{aligned} \quad (272)$$

Așa că ecuațiile (271) și (272) conduc la :

$$\begin{aligned}\mu_i^{id} &= H_{O_i} + C_{P_i} T - TS_{O_i} - TC_{P_i} \ln T + RT \ln P - RT \ln R + RT \ln x_i \\ &= \mu_i^*(T) + RT \ln P + RT \ln x_i\end{aligned}\quad (273)$$

Se poate scrie acum că :

$$\begin{aligned}\mu_i^{id} &= \mu_i^*(T) + RT \ln P + RT \ln x_i = \\ &= \mu_i^*(T) + RT \ln P_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i\end{aligned}\quad (274)$$

Dacă se încearcă exprimarea mărimii molare parțiale a energiei libere Helmholtz se ajunge la aceeași valoare, așa că :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V} = \mu_i \quad (275)$$

iar cum afinitatea chimică s-a exprimat ca :

$$-A = \left(\sum_i \nu_i' G_i' - \sum_i \nu_i \bar{G}_i\right)_{T,P} = \left(\sum_i \nu_i' \bar{F}_i' - \sum_i \nu_i \bar{F}_i\right)_{T,V} = \dots$$

înseamnă că

$$-A = \Delta G_{T,P} = \left(\sum_i \nu_i' \mu_i' - \sum_i \nu_i \mu_i\right) = \Delta \mu_{T,P} \quad (276)$$

Si cum criteriile evoluției spontane a proceselor erau

$$\Delta G_{T,P} \leq 0 ; \Delta F_{T,V} \leq 0 ; \Delta E_{S,V} \leq 0 ; \Delta H_{SP} \leq 0$$

introducerea potențialului chimic permite exprimarea criteriului de evoluție și spontaneitate a proceselor prin ecuația unică :

$$\Delta \mu_{T,P} \leq 0 \quad (277)$$

Potențialul chimic, μ , este o mărime intensivă ca raport a două mărimi extensive, G , și numărul de moli, n_i .

Deci, are toate proprietățile mărimilor molare parțiale, adică este o funcție de grad de omogenitate zero în raport cu variabilele de compoziție. Prin aplicarea teoremei Euler se stabilește corelația între mărimea extensivă, G , și mărimile molare parțiale, μ_i , adică ecuația de tip Gibbs :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (278)$$

în timp ce potențialele chimice ale componentilor unui sistem se corelează între ele prin ecuația Gibbs-Duhem

$$\sum_{i=1}^n x_i d\mu_i = 0 \quad (279)$$

Potențialul chimic, redat în forma ecuației (274) poate fi utilizat pentru împărțirea sistemelor în raport cu comportarea lor în sisteme ideale, ideal diluate și neideale.

Sistemele ideale, reprezentate de amestecurile de gaze perfecte sau soluții perfecte, se pot caracteriza prin potențialul fiecărui component scris în forma ecuației (270) :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + R \ln x_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i \quad (280)$$

în care potențialul chimic standard μ_i° este funcție de temperatura și presiune, standardul referindu-se la concentrație ; există însă restricția ca această concentrație să fie exprimată în fracții molare și $\lim_{x_i \rightarrow 1} \mu_i = \mu_i^\circ = \mu_i^\circ$, μ_i° fiind potențialul chimic al componentului pur.

Cel de al doilea termen $RT \ln x_i$ se numește termen de amestecare.

Dacă se reprezintă grafic $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ se obține o dreaptă a cărei pantă este RT și ordonata la origine $\mu_i^\circ = \mu_i^\circ$ ca în figura 19.

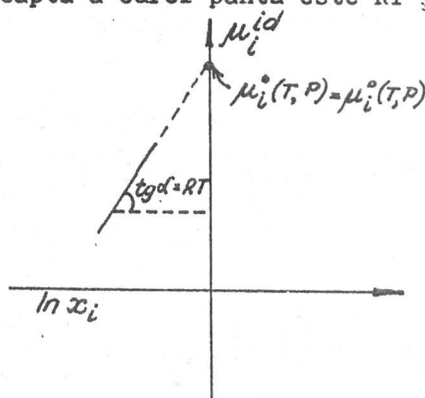


Fig. 19 Variația potențialului chimic, μ_i° cu $\ln x_i$ pentru un component al unui sistem ideal.

Putem defini că : un sistem este ideal dacă potențialul chimic al fiecărui component al amestecului variază liniar cu logaritmul fracției sale molare.

Spunem că un sistem este ideal diluat dacă potențialul standard se identifică cu potențialul chimic al componentului pur numai pentru solvent, notat

cu indicele 1, adică :

$$\mu_1^{\text{id. dil.}} = \mu_1^\circ(T, P) + RT \ln x_1 \quad (281)$$

în timp ce pentru dizolvați 2... n_i

$$\mu_{2...i}^{id} = \mu_{2...i}(T, P) + RT \ln x_i \quad (282)$$

În sisteme reale potențialul chimic al componentilor variază liniar cu $\ln x_i$ numai în domeniul diluțiilor mari, acolo unde amestecul are comportare de soluție ideal diluată așa cum se vede în figura 20.

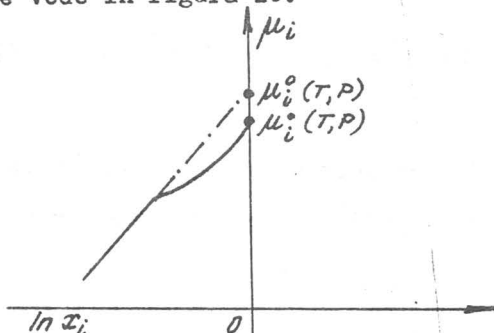


Fig. 20 Variația potențialului chimic al unui component al unui sistem real cu compoziția

Forma explicită a dependenței potențialului chimic al unui component dintr-un sistem ideal, de temperatură, presiune și fracția molară permite aprecierea variației acestuia cu parametrul de stare.

Astfel dacă expresia dată de ecuația (280) se împarte cu T și apoi se derivează în raport cu T se obține :

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i^{id}}{T} &= \frac{\mu_i^*(T, P)}{T} + R \ln x_i \quad \text{și} \\ \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{id}}{T} \right) \right]_{P, n_j} &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial G_i^{id}}{\partial n_i} \right) \right]_{P, n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G}_i^{id}}{T} \right) \right]_{P, n_j} = \\ &= - \frac{\bar{H}_i^{id}}{T^2} = - \frac{H_i^{id}}{T^2} \end{aligned} \quad (283)$$

Dacă se face derivarea directă a potențialului chimic din ecuația (280) atunci :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{\text{id}}}{\partial T}\right)_{P, n_j} = \left[\frac{\partial T}{\partial T} \left(\frac{\partial G_i^{\text{id}}}{\partial n_i}\right)\right]_{P, n_j} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i^{\text{id}}}{\partial T}\right)_{P, n_j} =$$

$$= -\bar{S}_i^{\text{id}} = -S_i^{\text{id}} = -\bar{S}_i^0 + R \ln x_i$$

$$\text{pentru c\aa} -S_i^{\text{id}} = \left(\frac{\partial \mu_i^*(T, P)}{\partial T}\right)_{P, n_j} + R \ln x_i$$

$$\text{deci } S_i^{\text{id}} = S_i^* - R \ln x_i \quad (284)$$

Derivarea în raport cu presiunea conduce la :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{\text{id}}}{\partial P}\right)_{T, n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G_i^{\text{id}}}{\partial n_i}\right)\right]_{T, n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G_i^{\text{id}}}{\partial P}\right)\right]_{T, n_j} =$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial n_i} v_i^{\text{id}}\right]_{T, n_j} = \bar{v}_i^{\text{id}} = v_i^{\text{id}} \quad (285)$$

Expresiile potențialelor termodinamice, după introducerea potențialului chimic, devin :

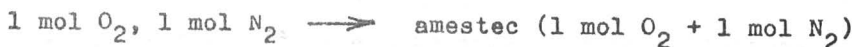
$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (286)$$

Exemplu 90

Să se calculeze ΔG , ΔH și ΔS la formarea unui amestec dintr-un mol de O_2 și 1 mol de N_2 la $P = 1 \text{ atm}$ și $t = 25^\circ\text{C}$, considerând amestecul ideal.

Rezolvare

Schema procesului este :



gaze perfecte la $P=1 \text{ atm}$
și $t = 25^\circ\text{C}$

$P=1 \text{ atm}$ și $t = 25^\circ\text{C}$

$$y_{O_2} = 1$$

$$y_{N_2} = 1$$

$$y_{O_2} = y_{N_2} = 1/2$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (\mu_{O_2}^0(T, P) + RT \ln y_{O_2} + \mu_{N_2}^0(T, P) + RT \ln y_{N_2}) -$$

$$[(\mu_{O_2}^*(T, P) + \mu_{N_2}^*(T, P))] = 2 RT \ln \frac{1}{2} = -2 RT \ln 2 =$$

$$= -2.4.576.298.1 \lg 2 = -821,1 \text{ cal}$$

Valoarea negativă arată că procesul este spontan ireversibil.

Deoarece gazele sunt perfecte și soluția ideală : $\Delta H = 0$.

$$\Delta S_{\text{am}} = -R(n_{\text{O}_2} \ln y_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} \ln y_{\text{N}_2}) = 2,754 \text{ cal/K} > 0$$

3.9. Echilibrul chimic

3.9.1. Legea acțiunii maselor

Ecuatia (285) se poate scrie și în forma :

$$dG = -SdT + v dP = \sum_i \mu_i dn_i = -SdT + v dP + \Delta G d\lambda \quad (284)$$

pentru că în cazul unei reacții chimice schematizate în forma :



variațiile de numere de moli ale reactanților și produșilor de reacție sunt proporționale cu coeficienții stoichiometrici, adică

$$\frac{dn_1}{-\nu_1} = \frac{dn_2}{-\nu_2} = \dots = \frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2} = \dots = d\lambda$$

semnul fiind "minus" pentru reactanții care dispar transformându-se, și "plus" pentru substanțele care se formează.

Dar ΔG este corelat cu potențialele chimice ale produșilor de reacție și reactanților prin relația :

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{T,P} = \sum_i \mu'_i \nu'_i - \sum_i \nu_i \mu_i \quad (288)$$

Potențialul chimic conform ecuației (274),

$\mu_i = \mu_i^*(T,P) + RT \ln x_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i$, poate fi scris explicit în raport cu concentrația sau în raport cu presiunile parțiale, în cazul reacțiilor care au loc în sisteme ideale.

Relația între concentrațiile sau presiunile parțiale ale substanțelor participante la reacție este exprimată de legea acțiunii maselor, formulată cantitativ de Guldberg și Waage.

Dacă în ecuația (284) înlocuim potențialele chimice din

ecuația (274) și impunem condiția de echilibru adică $\Delta G = 0$

se obține :

$$\sum_i \nu_i' \mu_i' - \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i' \mu_i^*(T) - \sum_i \nu_i \mu_i^*(T) + RT \left[\sum_i \nu_i' \ln P_i - \sum_i \nu_i \ln P_i \right] = 0 \quad (283)$$

$$\Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_1^{\nu_1'} \cdot P_2^{\nu_2'} \dots P_i^{\nu_i'}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2} \dots P_i^{\nu_i}} = 0 \quad (284)$$

unde ΔG° este entalpia liberă standard iar presiunile parțiale corespund stării de echilibru.

Raportul produselor presiunilor parțiale ale produsilor de reacție ridicați la puterile coeficienților stoichiometrici respectivi, la produsul presiunilor parțiale ale reactanților la puterile coeficienților stoechiometrici corespunzători, definește constanta de echilibru, adică :

$$K_p = \frac{P_1^{\nu_1'} \cdot P_2^{\nu_2'} \dots P_i^{\nu_i'}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2} \dots P_i^{\nu_i}} \quad (285)$$

asta că :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (286)$$

Constanta de echilibru K_p este un număr fără dimensiune dar trebuie reținut că, dacă presiunile parțiale sunt exprimate în mm sau atm, atunci entalpia liberă Gibbs va fi entalpia liberă la P exprimat în mm sau atm.

În același timp ΔG° și K_p sunt independente de presiunea totală; asta nu înseamnă însă că presiunile parțiale ale componentelor, gradul de disociere sau gradul de avansare al reacției sunt independente de presiunea totală. În schimb și ΔG° și K_p depind de temperatură.

Trebuie menționate însă câteva aspecte importante ale echilibrului chimic și anume :

Valoarea lui K_p este întotdeauna asociată unei reacții particulare care are loc la o temperatură dată ; spre exemplu K_p pentru reacția : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ este diferită de K_p a reacției inverse.

Valoarea lui K_p depinde de valorile coeficienților stochiometrici ca în exemplul care urmează :

Exemplu 91

Să se calculeze constantele de echilibru ale reacțiilor :

$2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3$ și $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_3$ dacă la $t = 727^\circ$ și $P = 1 \text{ atm}$ presiunile parțiale ale componentelor sunt :

$P_{\text{SO}_2} = 0,456 \text{ atm}$; $P_{\text{O}_2} = 0,18 \text{ atm}$ și $P_{\text{SO}_3} = 0,364 \text{ atm}$

Rezolvare

Pentru reacția $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{0,364^2 \text{ atm}^2}{0,456^2 \text{ atm}^2 \cdot 0,18 \text{ atm}} = 3,54$$

Pentru reacția $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{0,364}{0,456 \cdot 0,18^{1/2}} = 1,8815$$

Ecuatia (289) se scrie acum în forma izotermei lui Van't Hoff, adică :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod P_i^{v_i'}}{\prod P_i^{v_i}} \quad (293)$$

$$\text{adică : } \Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln K_p' = RT \ln \frac{K_p'}{K_p} \quad (294)$$

în care K_p' este o falsă constantă de echilibru (K_p se obține la $\Delta G = 0$).

Izoterma de reacție Van't Hoff ne oferă o altă posibilitate de precizare a sensului de desfășurare a reacțiilor chimice. Dacă $\frac{K_p'}{K_p} < 1$, $\Delta G < 0$ și procesul este posibil; dacă $\frac{K_p'}{K_p} > 0$

$\Delta G > 0$ și sensul spontan de desfășurare a procesului este invers.

Exemplu 92

Să se calculeze valoarea lui ΔG la 298 K pentru reacția $2\text{H}_2(\text{g}; 0,1 \text{ atm}) + \text{O}_2(\text{g}; 2 \text{ atm}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}; 0,3 \text{ atm})$ și să se precizeze sensul de desfășurare a reacției dacă valoarea lui $\Delta G^\circ = -228,6 \text{ kJ}$.

Rezolvare

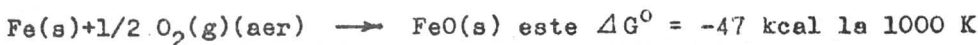
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = -228,6 \text{ kJ} + 8,314 \text{ J/K} \cdot 298 \text{ K}$$

$$\times 10^{-3} \ln \frac{0,3^2}{0,1^2 \cdot 0,2} = -219,2 \text{ kJ}$$

Deci reacția evoluează în sensul echilibrului.

Exemplu 93

Variația entalpiei libere standard, ΔG° a reacției



Să se precizeze dacă reacția este posibilă în aer la $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}$ și să se indice dacă la această temperatură poate avea loc disocierea FeO în Fe și $1/2 \text{O}_2$.

Rezolvare

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} = -47000 + 4,575 \cdot 1000 \lg \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} = -45,40 \text{ kcal}$$

deci reacția este posibilă.

Pentru reacția $\text{FeO}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta G^\circ = 47 \text{ kcal}$.

$$\lg K = \lg P_{\text{O}_2}^{1/2} = \frac{\Delta G^\circ}{4,575 T} = - \frac{47.000}{4,575 \cdot 1000};$$

de unde $P_{\text{O}_2} = 3,98 \cdot 10^{-21} \text{ atm}$.

ceea ce arată imposibilitatea sesizării disocierii deci imposibilitatea reacției în aceste condiții.

Din ecuația (274) potențialul chimic se poate exprima și prin relația $\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i$, în care $\mu_i^\circ(T, P)$ se

leagă de mărimile molare ale componentului pur prin relația

$$\mu_i^*(T, P) = H_i - TS_i.$$

Condiția de echilibru impune ca $\Delta\mu_{T,P} = 0$, adică :

$$\Delta\mu_{T,P} = \left(\sum_i \nu_i' H_i' - \sum_i \nu_i H_i \right) - T \left(\sum_i \nu_i' S_i' - \sum_i \nu_i S_i \right) + RT \ln \frac{\prod x_i'^{\nu_i'}}{\prod x_i^{\nu_i}} = 0 \quad (245)$$

$$\text{adică : } \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ + RT \ln K_x = 0 \quad (246)$$

$$\text{de unde : } \ln K_x = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (247)$$

Ecuatia se prelucrează în continuare.

Se știe că $S_i = S_o + C_{P_i} \ln T - R \ln P$, deci

$\Delta S^\circ = \Delta C_p \ln T - R \Delta \nu \ln P + \Delta S_o'$ și ecuația (247) devine :

$$\ln K_x = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T - \Delta \nu \ln P + \frac{\Delta S_o'}{R} \quad (248)$$

de unde :

$$K_x = e^{\frac{\Delta S_o'}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} \cdot T^{\frac{\Delta C_p}{R}} \cdot P^{-\Delta \nu} = A \cdot e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} \cdot T^{\frac{\Delta C_p}{R}} \cdot P^{-\Delta \nu} \quad (249)$$

ecuație care redă dependența funcțională explicită a constantei de echilibru, K_x , de T și P . Ecuatia evidențiază caracterul dinamic al echilibrului și permite aprecierea dependenței constantei de echilibru de parametrii de stare.

3.9.2. Variația constantei de echilibru cu parametrii de stare. Principiul Le Châtelier. Corelații între diversele formulări ale constantelor de echilibru.

Precizarea sensului de deplasare a echilibrului chimic la variația parametrilor de stare constituie conținutul principiului Le Châtelier de deplasare a echilibrului care se enunță în felul următor :

"Dacă asupra unui sistem în echilibru se exercită o

constrângere externă, concentrația reactanților și produsilor se modifică într-o astfel de manieră încât să se opună constrângerii impuse ". Cunoașterea acestuia permite controlarea sensului de desfășurare a reacțiilor chimice.

Influența temperaturii se pune în evidență prin derivarea ecuației (292) în raport cu temperatura.

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} - \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T}\right]_0 + \frac{\Delta C_p}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\ln T}{R} \left(\frac{\partial \Delta C_p}{\partial T}\right)_P \quad (300)$$

Cei doi termeni se anulează corespunzător legii Kirchhoff iar contribuția ultimului termen se neglijează comparativ cu valoarea primului termen. Deci ecuația se reduce la :

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (301)$$

care se utilizează sub forma sa integrală pentru calcularea constantei de echilibru la o temperatură dacă se cunoaște valoarea sa la altă temperatură.

$$(\ln K_x)_{T_2} - (\ln K_x)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (302)$$

Dacă ΔH^0 este independentă de temperatură în intervalul T_1 - T_2 atunci :

$$(\ln K_x)_{T_2} - (\ln K_x)_{T_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (303)$$

Dacă ΔH^0 este dependent de temperatură atunci integrala poate fi rezolvată grafic sau analitic, dacă se cunoaște dependența analitică a lui ΔH^0 de temperatură.

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_0 + AT + BT^2 + CT^3 + \dots \quad (304)$$

Așa că ecuația (302) devine :

$$\begin{aligned} (\ln K_x)_{T_2} - (\ln K_x)_{T_0} &= \frac{-\Delta H^0_0}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right] + \frac{A}{R} \ln \frac{T}{T_0} + \\ &+ \frac{B}{R}(T-T_0) + \frac{C}{2R}(T^2-T_0^2) + \dots \end{aligned} \quad (305)$$

Ecuația (304) reprezintă izobara Van't Hoff.

Dacă $\Delta H > 0$, adică reacția endotermă, constanta de echilibru crește cu temperatura; dacă $\Delta H < 0$, reacția exotermă, constanta de echilibru scade cu creșterea temperaturii. Deci creșterea temperaturii, deplasează echilibrul în sensul reacției endoterme în timp ce scăderea temperaturii favorizează reacția exotermă.

Exemplu 94

Constanta de echilibru pentru reacția :



are valoarea $1,643 \cdot 10^{-2}$ la $t = 393,8^\circ\text{C}$ și $2,184 \cdot 10^{-2}$ la $490,8^\circ\text{C}$. Să se calculeze valoarea lui ΔH° considerând că aceasta rămâne constantă în intervalul precizat de temperatură.

Rezolvare

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\ln \frac{2,184 \cdot 10^{-2}}{1,643 \cdot 10^{-2}} = \frac{\Delta H^\circ}{8,314} \left[\frac{1}{666,8} - \frac{1}{763,8} \right]$$

$$\Delta H^\circ = \left(\frac{8,314 \cdot 763,8 \cdot 666,8}{97} \right) \ln \frac{2,184}{1,643} = 12,42 \text{ kJ}$$

Dacă se derivează ecuația (233) în raport cu presiunea, la temperatură constantă, se obține :

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V}{P} = - \frac{\Delta V \cdot V}{RT} = - \frac{\Delta V}{RT} \quad (306)$$

Ecuația se numește izoterma Planck-Van Laar. Dacă $\Delta V < 0$ atunci constanta de echilibru crește cu creșterea presiunii : $V_2 - V_1 < 0$; $V_2 < V_1$; deci creșterea presiunii favorizează formarea produsilor cu volum mai mic.

Dacă $\Delta V > 0$ constanta de echilibru descrește cu creșterea presiunii și este favorizată formarea compuşilor cu volum mai mare. Spre exemplu, în reacția $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, creșterea presiunii favorizează formarea NH_3 , deci a compuşilor cu volum mai mic.

Efectul adaosului unui gaz inert, la temperatură constantă, asupra cursului de desfășurare a unei reacții chimice poate fi studiat din două puncte de vedere. Primul, adaosul de gaz inert nu modifică volumul ($V = ct$) și atunci nu are nici un efect asupra poziției echilibrului din cauză că presiunea parțială a fiecărui gaz va rămâne aceeași adică $P_i = \left(\frac{n_i}{V}\right)RT$; în al doilea rând adăugarea gazului inert la presiune totală constantă poate deplasa poziția echilibrului deși K_p și P rămân constante. Acest lucru se vede mai bine din ecuația (306). Dacă $\Delta \nu > 0$, se obține o creștere a lui K_x cu P odată cu deplasarea echilibrului de la stânga la dreapta.

Dacă însă, $\Delta \nu < 0$ efectul este invers.

Constantele de echilibru pot fi exprimate în raport cu : fracțiunile molare, cu presiunile parțiale, cu concentrațiile exprimate ca molarități : $C_i = \frac{n_i}{V}$ ($P_i = n_i \frac{RT}{V} = C_i RT$), cu activitățile sau fugacitățile, în funcție de mediul de desfășurare al reacției ; pentru gaze se lucrează cu presiuni parțiale, în soluții cu concentrații, etc.

Între constantele de echilibru K_p, K_c, K_x se pot stabili următoarele corelații :

$$K_x = \frac{\prod x_i^{\nu_i'}}{\prod x_i^{\nu_i}} = \frac{\prod P_i^{\nu_i'} \cdot P^{-\sum \nu_i'}}{\prod P_i^{\nu_i} \cdot P^{-\sum \nu_i}} = K_p \cdot P^{-\Delta \nu} \quad (307)$$

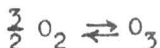
$$K_p = \frac{\prod P_i^{\nu_i'}}{\prod P_i^{\nu_i}} = \frac{\prod C_i^{\nu_i'} \cdot (RT)^{\sum \nu_i'}}{\prod C_i^{\nu_i} \cdot (RT)^{\sum \nu_i}} = K_c (RT)^{\Delta \nu} \quad (308)$$

Așa că :

$$K_x = K_p \cdot P^{-\Delta \nu} = K_c \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta \nu} \quad (309)$$

Exemplu 95

Ozonul este obținut din oxigen prin relația :



Să se calculeze K_p , K_x și K_c dacă $\Delta G_{\text{f}}^{\circ} \text{O}_3$ este 163,43 kJ/mol la 25°C.

Rezolvare

$$\Delta G_{\text{reacție}}^{\circ} = \Delta G_{\text{O}_3}^{\circ} - \frac{3}{2} \Delta G_{\text{O}_2}^{\circ} = 163,54 \text{ kJ} \quad \text{pentru ca } \Delta G_{\text{O}_2}^{\circ} = 0$$

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = \frac{-163,43 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/mol K})(298 \text{ K})} \quad \text{de unde :}$$

$$\lg K_p = \frac{-163,43 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298 \cdot 2,303} = -28,69$$

$$K_p = 10^{-28,69} = 0,2 \cdot 10^{-28} = 2 \cdot 10^{-29}$$

$$K_x = K_p P^{-\Delta \nu} = (2 \cdot 10^{-29})(1 \text{ atm})^{-1/2} = 2 \cdot 10^{-29} \text{ atm}^{-1/2}$$

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta \nu} = \frac{2 \cdot 10^{-29} \text{ atm}^{-1/2}}{[(0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K})(298 \text{ K})]^{1/2}} =$$

$$= 4,13 \cdot 10^{-30}$$

3.9.3. Calcularea constantelor și a concentrațiilor de echilibru în sisteme de gaze ideale fără și cu schimbarea numărului de moli.

A. Reacții în fază gazoasă fără schimbarea numărului de moli ($\Delta \nu = 0$)

Reacțiile a căror rezultat este invarianța numărului de moli includ ca reacții importante : prepararea gazului de apă $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, sinteza monoxidului de azot $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$, sinteza acidului iodhidric : $1/2 \text{H}_2 + 1/2 \text{I}_2 = 2\text{HI}$, reacție studiată de Bodenstein, etc.

Figura 21 reflectă studiul acestei reacții la 448°C. Se observă că raportul între formarea HI și descompunerea sa tinde,

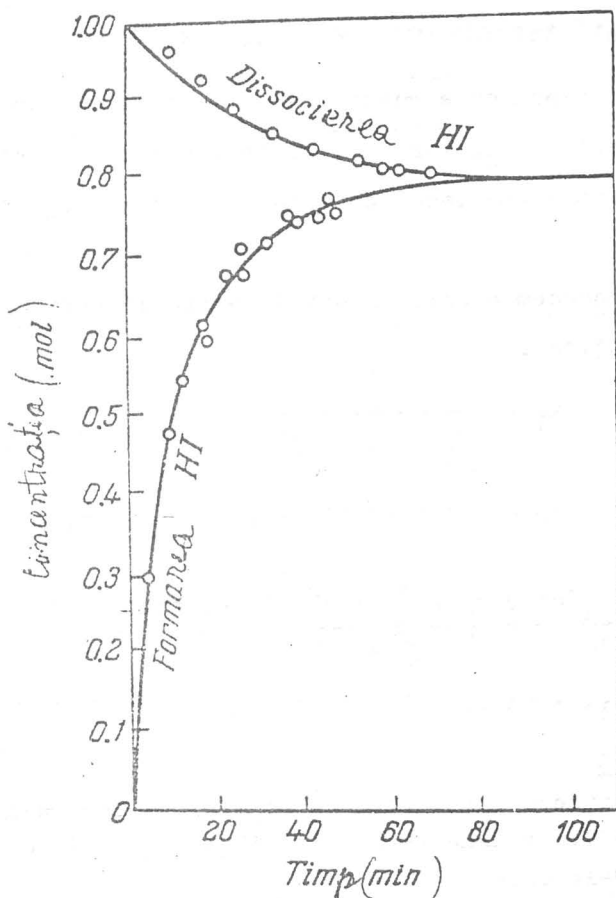


Fig. 21 Variația numărului de moli ai HI în timp, la disociere și sinteză .

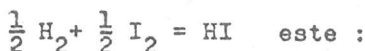
în timp, la o limită care reprezintă 21,4 % din cantitatea inițială de HI.

Constanta de echilibru a reacției :



$$K_P = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}} = \frac{x_{\text{HI}}^2}{x_{\text{H}_2} \cdot x_{\text{I}_2}} \quad (310)$$

în timp ce constanta de echilibru a reacției :



$$K_P = \frac{P_{\text{HI}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{I}_2}^{1/2}} = \frac{C_{\text{HI}}}{C_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot C_{\text{I}_2}^{1/2}} = \frac{n_{\text{HI}}}{n_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot n_{\text{I}_2}^{1/2}} \quad (311)$$

$$\text{In general când } \Delta V = 0 \quad K_P = K_C = K_x \quad (312)$$

Dacă se notează cu a numărul de moli inițiali de H_2 și cu b numărul de moli de I_2 , iar cu x numărul de moli de HI formați, atunci la echilibru amestecul conține : $n_{HI} = x$; $n_{H_2} = a - \frac{x}{2}$ și $n_{I_2} = b - \frac{x}{2}$.

Dacă introducem aceste valori în expresia constantei de echilibru se obține :

$$K_1 = \frac{x}{\sqrt{(a - \frac{x}{2})(b - \frac{x}{2})}} \quad (313)$$

Din care, cantitatea de HI formată la echilibru, x , se calculează cu :

$$x = \frac{K_1(a+b) \pm \sqrt{K_1^4(a+b)^2 - 4(K_1^2 - 4)K_1^2 ab}}{K_1^2 - 4} \quad (314)$$

în funcție de K_1 , a și b .

Exemplu 96

Să se calculeze cantitatea de HI care se formează, la echilibru, la $444,5^\circ C$, în urma reacției : $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 = HI$, dacă se cunosc următoarele date :

$V_{\text{inițial}} \text{ (cm}^3\text{)}$		$V_{\text{echilibru}} \text{ (cm}^3\text{)}$			K_1	V_{HI}^{HI} (calculat cu ec. 314)
H_2	I_2	H_2	I_2	HI		
8,10	2,94	5,27	0,13	5,66	6,839	5,61
7,94	5,30	5,18	0,54	9,52	7,266	9,40
8,07	9,27	1,40	2,60	13,34	6,992	13,24
8,12	14,44	0,72	7,03	14,82	6,588	14,86
8,02	27,53	0,32	19,83	15,40	6,113	15,51
7,89	33,13	0,33	25,54	15,12	5,209	15,37
$\bar{K}_1 = 6,76$						

Rezolvare

Din datele de echilibru se calculează constanta de echilibru cu ajutorul relației (3.18); deoarece $n_i = PV_i/RT$ și $\Delta V = 0$

$$K_1 = \frac{V_{HI}}{V_{H_2}^{1/2} \cdot V_{I_2}^{1/2}} = \frac{5,66}{\sqrt{5,27} \cdot \sqrt{0,13}} = 6,839$$

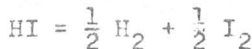
și se completează tabelul de mai sus.

Cunoscând a , b și K_1 se calculează valorile lui x cu relația

$$x = \frac{K_1(a+b) \pm \sqrt{K_1^4(a+b)^2 - 4(K_1^2 - 4) \cdot K_1^2 \cdot ab}}{K_1^2 - 4}$$

și se completează tabelul. Valorile calculate reflectă, în limita erorilor experimentale, valorile obținute experimental.

Dacă se consideră reacția inversă de disociere :



constanta de echilibru este :

$$K_2 = \frac{p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{I_2}^{1/2}}{p_{HI}} = \frac{n_{H_2}^{1/2} \cdot n_{I_2}^{1/2}}{n_{HI}} \quad (345)$$

Pentru orice reacție de disociere, constanta de echilibru poate fi exprimată în funcție de gradul de disociere care este raportul între numărul de molecule disociate și numărul inițial de molecule.

Astfel, dacă se consideră inițial 1 mol de HI și din acesta se disociază o fracțiune α , atunci numărul de moli rămase nedisociat este $1 - \alpha$. Dacă se consideră n_0 moli de reactant, la echilibru rămân $n_0(1 - \alpha)$. Cantitățile de produși de reacție care se formează sunt : $n_{H_2} = \frac{\alpha n_0}{2}$ și $n_{I_2} = \frac{\alpha n_0}{2}$; deci constanta de echilibru este :

$$K_2 = \frac{\sqrt{\frac{\alpha^2 n_0^2}{4}}}{n_0(1 - \alpha)} = \frac{\alpha n_0}{2n_0(1 - \alpha)} = \frac{\alpha}{2(1 - \alpha)} \quad (346)$$

iar K_1 va fi $1/K_2$:

$$K_1 = \frac{2(1 - \alpha)}{\alpha} \quad (347)$$

de unde :

$$\alpha = \frac{2}{K_1 + 2} = \frac{2K_2}{1 + 2K_2} \quad (348)$$

În cazul în care sistemul inițial, adică n_0 moli de HI, conține o mică cantitate dintr-un produs de reacție, să presupunem

c moli de H_2 , atunci constanta de echilibru și gradul de disociere au alte valori. Să presupunem că gradul de disociere este acum α_1 . Numărul de moli, la echilibru, din component, reactant sau produs de reacție este acum :

$$n_{HI} = (1 - \alpha_1) \cdot n_{H_2}; \quad n_{H_2} = c + \frac{\alpha_1 n_0}{2} \quad \text{și} \quad n_{I_2} = \frac{\alpha_1 n_0}{2} \quad (343)$$

Dacă se introduc aceste cantități în expresia constantei de echilibru din ecuația (345) se obține o altă constantă de echilibru.

$$K_2 = \frac{\left(\frac{\alpha_1 n_0}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha_1 n_0}{2} + c\right)^{1/2}}{(1 - \alpha_1) n_0} = \frac{\sqrt{\alpha_1 \left(\alpha_1 + \frac{2c}{n_0}\right)}}{2(1 - \alpha_1)} \quad (340)$$

Rezolvând ecuația în raport cu α_1 se obține noua valoare a gradului de disociere

$$\alpha_1 = \frac{4K_2^2 + \frac{c}{n_0} \pm \sqrt{4K_2^2 \left(\frac{2c}{n_0} + 1\right) + \frac{c^2}{n_0^2}}}{4K_2^2 - 1} \quad (324)$$

Exemplu 97

Gradul de disociere al HI pur la $444,5^\circ C$, pentru care constanta de echilibru are valoarea $K_1 = 6,76$ este $\alpha = 0,228$. Să se calculeze gradul de disociere, α_1 , dacă la aceeași temperatură se adaugă 3 cm^3 de H_2 la 10 cm^3 HI.

Rezolvare

$$K_1 = 6,76 \quad \text{deci} \quad K_2 = \frac{1}{6,76} = 0,148$$

Valoarea lui α se calculează cu expresia :

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{4K_2^2 + \frac{c}{n_0} \pm \sqrt{4K_2^2 \left(\frac{2c}{n_0} + 1\right) + \frac{c^2}{n_0^2}}}{4K_2^2 - 1} = \\ &= \frac{4 \cdot 0,148^2 + \frac{3}{10} \pm \sqrt{4 \cdot 0,148^2 \left(\frac{6}{10} + 1\right) + \frac{9}{100}}}{4 \cdot 0,148^2 - 1} = \frac{0,387616 - 0,47977}{-0,912384} = 0,101 \end{aligned}$$

Dacă comparăm $\alpha_1 = 0,101$ cu $\alpha = 0,228$ se concluzionează că gradul de disociere scade prin adăugul unui produs de substanță

disociață, substanței care se disociază.

Gradul de disociere al HI nu depinde de presiunea totală și dacă, spre exemplu, amestecul de echilibru este comprimat, compoziția sa rămâne neschimbată.

Gradul de disociere α și constanta de echilibru $K_2 = \frac{\alpha}{2(1-\alpha)}$ sunt mărimi caracteristice ale substanței și deci sunt diferite de la substanță la substanță, la aceleași valori ale parametrilor de stare. Astfel hidracizii halogenilor au următoarele valori ale gradelor de disociere și constantelor de echilibru.

Tabel 10 Valori ale gradelor de disociere, α , și constantelor de echilibru la 800 K

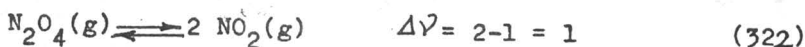
HCl	HBr	HI
$6,5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,25
$3,25 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,165

Deci cel mai stabil compus la 800 K este HCl și cel mai puțin stabil este HI.

B. Echilibrul chimic în reacții în fază gazoasă cu schimbarea numărului de moli. ($\Delta \nu = 1; \Delta \nu = -1; \Delta \nu = -2$)

Reacțiile cu schimbarea numărului de molecule se pot exemplifica prin reacțiile de disociere a unei molecule în două molecule identice sau diferite sau în atomi, ca de exemplu, disocierea moleculelor de iod, brom, clor, azot, oxigen în atomi sau a lui $N_2O_4 = 2NO_2$, $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$, etc. Aceste reacții pot fi de tipul $\Delta \nu = 1, \Delta \nu = -1, \Delta \nu = -2$, etc.

Să considerăm ecuația de disociere a tetroxidului de azot :



Constanta de echilibru a acestei reacții este :

$$K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$$

Dacă se notează cu n_0 numărul inițial de moli de N_2O_4 , cu α gradul de disociere al acestuia, numărul de moli rămași de N_2O_4 la echilibru va fi $n_0(1-\alpha)$ în timp ce numărul de moli de dioxid de azot formați va fi $2\alpha n_0$.

Presiunile parțiale ale celor doi componenți ai reacției sunt :

$$P_{NO_2} = P \cdot x_{NO_2} = P \frac{n_{NO_2}}{\sum n} = P \frac{n_{NO_2}}{(1-\alpha)n_0 + 2\alpha n_0} = P \frac{2\alpha n_0}{n_0(1+\alpha)} = P \cdot \frac{2\alpha}{1+\alpha} \quad (323)$$

$$P_{N_2O_4} = P \cdot x_{N_2O_4} = P \cdot \frac{(1-\alpha)n_0}{n_0(1+\alpha)} = P \cdot \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad (324)$$

Așa că valoarea constantei de echilibru, K_p , este :

$$K_p = \frac{P^2 \frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)^2}}{P \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}} = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2} \quad (325)$$

Deoarece K_p nu depinde de presiune (în cazul gazelor ideale) din ecuația (324) se deduce că la creșterea presiunii gradul de disociere al lui N_2O_4 scade în concordanță cu legea deplasării echilibrului.

Gradele de disociere, la diverse temperaturi și presiuni, se pot obține prin măsurarea densității amestecului de echilibru. Astfel, presupunând că N_2O_4 are comportare de gaz ideal :

$PV = n_0(1+\alpha)RT$ unde $n_0 = \frac{m}{M}$ și M masa moleculară din care :

$$P = (1+\alpha) \frac{m}{V} \frac{RT}{M} = (1+\alpha) \rho \frac{RT}{M} \quad (326)$$

În aceleași condiții de presiune și temperatură, dacă N_2O_4 nu este disociat :

$$P = \rho_0 \frac{RT}{M} \quad (327)$$

Dacă se compară relațiile (326) și (327) se obține :

$$\alpha = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho} \quad (328)$$

În tabelul 11 sunt date valori ale gradelor de disociere ale N_2O_4 la $49,7^\circ C$ și diverse presiuni, calculate și obținute

experimental. Concordanța este foarte bună și din tabel se pune în evidență ideea formulată anterior că gradul de disociere descrește cu creșterea presiunii.

Tabel 11 Valori calculate și experimentale ale gradului de disociere α pentru N_2O_4 la $49,7^\circ C$

P(atm)	0,0353	0,1234	0,2403	0,344	0,6545
α_{exp}	0,912	0,779	0,68	0,620	0,485
α_{calc}	0,921	0,784	0,67	0,605	0,480

Exemplu 98

Să se calculeze presiunea parțială a $NO_2(g)$ la presiunea totală de 1 atm și la $25^\circ C$ pentru reacția de disociere a N_2O_4



dacă se cunosc : $\Delta G_f^\circ = 98,286 \text{ kJ}$, $\Delta G_f^\circ = 51,84 \text{ kJ}$ și dacă

numărul inițial de tetroxid de azot este $n_0 = 2 \text{ moli}$.

Rezolvare

Dacă notăm cu α gradul de disociere, la echilibru, numărul de moli de N_2O_4 este $2(1-\alpha)$ iar de $NO_2 = 4\alpha$.

Fracțiile molare sunt :

$$x_{N_2O_4} = \frac{2(1-\alpha)}{2(1-\alpha)+4\alpha} = \frac{2(1-\alpha)}{2-2\alpha+4\alpha} = \frac{2(1-\alpha)}{2(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$x_{NO_2} = \frac{4\alpha}{2(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

iar presiunile parțiale :

$$P_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P(\text{atm}) \quad \text{și} \quad P_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot P(\text{atm})$$

Constanta de echilibru va fi :

$$K_P = \frac{P_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2 \cdot P^2(\text{atm})^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right) \cdot P(\text{atm})} = \frac{4\alpha^2 P(\text{atm})}{1-\alpha^2}$$

Pe de altă parte :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$$

$$\Delta G^\circ = 2\Delta G_f^\circ - \Delta G_f^\circ = 2 \cdot 51,84 - 98,286 = 5,396 \text{ kJ}$$

Deci :

$$\lg K_P = \frac{-5.396 \cdot 10^3}{(2,303)(8,314 \text{ J/mol K})(298 \text{ K})} = -0,9457$$

$$K_P = 0,1133$$

$$\text{Aşa că : } 0,1133 = 4\alpha^2/(1-\alpha)$$

$$4\alpha^2 + 0,1133\alpha - 0,1133 = 0$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{-0,1133 \pm \sqrt{0,0128 + 16 \cdot 0,1133}}{8} = \frac{-0,1133 \pm 1,3511}{8} = \frac{1,2378}{8} = 0,1547$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot 1 \text{ atm} = \frac{0,3095}{1,1547} \text{ atm} = 0,268 \text{ atm.}$$

iar numărul de moli la echilibru sunt :

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2(1-\alpha) = 1,69 \text{ moli} \quad n_{\text{NO}_2} = 4\alpha = 0,6188 \text{ moli}$$

Alte exemple de reacții de tipul $\Delta \gamma = 1$ sunt : $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$



Un caz special îl constituie reacția de disociere a aburului.

Să considerăm spre exemplu, gradul de disociere al aburului;

constanta de echilibru se calculează în felul următor :



Dacă : $2(1-\alpha) \quad 2\alpha \quad \alpha$; numărul total de moli la echilibru este :

$$n_T = 2 - 2\alpha + 2\alpha + \alpha = 2 + \alpha$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} ; \quad x_{\text{H}_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} \quad \text{și} \quad x_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} \quad (329)$$

Presiunile parțiale sunt :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} \cdot P ; \quad P_{\text{H}_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} \cdot P ; \quad P_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} \quad (330)$$

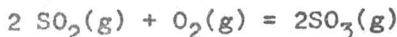
iar constanta de echilibru

$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{\frac{4\alpha^2}{(2+\alpha)^2} \cdot \frac{\alpha}{2+\alpha}}{\frac{4(1-\alpha)^2}{(2+\alpha)^2}} \cdot P = \frac{\alpha^3 P}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)} \quad (331)$$

care este o ecuație cubică în raport cu α . Când gradul de disociere α este foarte mic, pentru abur la $t \leq 1500^\circ\text{C}$, se poate neglija la numitor comparativ cu 1 și 2. Așa că o expresie mai simplificată este :

$$K_P = \frac{\alpha^3 P}{2} \quad (332)$$

În cazul reacțiilor de tipul $\Delta \nu = -1$, spre exemplu reacția



în calculele ingineresti se folosește așa numitul grad de transformare a lui SO_2 , care se notează cu β și care reprezintă fracțiunea de SO_2 care intră în reacție din cantitatea de SO_2 introdusă în reactor. Dacă se notează numărul inițial de moli de SO_2 cu n_0 , numărul inițial de O_2 cu $n_0 a$ și cu β gradul de conversie atunci numărul de moli la echilibru al fiecăreui component este : $n_{\text{SO}_2} = n_0(1-\beta)$; $n_{\text{O}_2} = n_0(a - \frac{\beta}{2})$ și $n_{\text{SO}_3} = n_0\beta$;

$n_T = n_0(1-\beta) + n_0(a - \frac{\beta}{2}) + n_0\beta = n_0(1+a - \frac{\beta}{2})$ presiunile parțiale sunt :

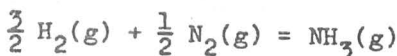
$$P_{\text{SO}_2} = \frac{n_0(1-\beta)}{n_0(1+a - \frac{\beta}{2})} \cdot P = \frac{1-\beta}{1+a - \frac{\beta}{2}} \quad (333)$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{a - \frac{\beta}{2}}{1+a - \frac{\beta}{2}} \cdot P \quad \text{și} \quad P_{\text{SO}_3} = \frac{\beta}{1+a - \frac{\beta}{2}} \cdot P$$

iar expresia constantei de echilibru

$$K_P = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{\beta^2(1+a - \frac{\beta}{2})}{(1-\beta)^2(a - \frac{\beta}{2}) \cdot P} \quad (334)$$

Cazul reacțiilor de tip $\Delta \nu = -2$ se poate exemplifica prin una din cele mai importante reacții ale chimiei anorganice și anume reacția de sinteză a amoniacului :



Dacă se urmărește desfășurarea reacției în raport cu fracția molară, x , a amoniacului, atunci compozițiile de echilibru ale

celor trei componenți ai reacției sunt :

$$x_{H_2} = \frac{3}{4}(1-x) \quad ; \quad x_{H_2} = \frac{1}{4}(1-x) \quad \text{și} \quad x_{NH_3} = x \quad (335)$$

iar constanta de echilibru se scrie :

$$K_P = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} \cdot P_{N_2}^{1/2}} = \frac{x}{\left(\frac{3}{4}\right)^{3/2} (1-x)^{3/2} \left(\frac{1}{4}\right)^{1/2} (1-x)^{1/2} \cdot P} \quad (336)$$

În tabelul 12 sunt date fracțiile molare de echilibru , x , la diferite presiuni, precum și valorile lui K_P calculate cu ecuația (336).

Tabel 12 Date ale sintezei amoniacului la 450°C

$P(\text{atm})$	1	10	30	50	100	300	600	1000
x	0,0021	0,0204	0,058	0,0917	0,136	0,355	0,536	0,694
K_P	0,00649	0,006551	0,00671	0,00686	0,0072	0,00816	0,0128	0,022

3.9.4. Calculul statistic al constantei de echilibru

Relația care leagă constanta de echilibru de entalpia liberă Gibbs standard este : $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$. În același timp $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Metoda statistică prezentată anterior permite calcularea entropiilor pe baza evaluării funcțiilor de partiție. ΔH° se poate aprecia sau din date calorimetrice sau se calculează din energiile de disociere a participanților la reacție obținute din date spectrale.

În calculele constantelor de echilibru ale reacțiilor care au loc în gaze la temperaturi ridicate se folosesc două metode : A. metoda funcțiilor de energie liberă și B. metoda funcțiilor de partiție.

A. Metoda funcțiilor de energie liberă.

Metoda implică calcularea funcțiilor de energie liberă atât pentru reactanți cât și pentru produși de reacție.

În condiții standard :

$$G^{\circ} = H^{\circ} - TS^{\circ} \quad \text{iar pentru un gaz ideal}$$

$$G^{\circ} = E^{\circ} + RT - TS^{\circ} \quad (337)$$

Dacă se scade din ambii termeni ai ecuației (337) E°_0 , care reprezintă energia internă standard corespunzătoare stării moleculare fundamentale, energia de zero, și se împarte cu T se obține :

$$\frac{G^{\circ} - E^{\circ}_0}{T} = \frac{E^{\circ} - E^{\circ}_0}{T} + R - S^{\circ} \quad (338)$$

$E^{\circ} - E^{\circ}_0$ este energia termică molară și este compusă din :

$$E^{\circ} - E^{\circ}_0 = E^{\circ}_{tr} + E^{\circ}_{rot} + E^{\circ}_v + E^{\circ}_e \quad (339)$$

iar

$$S^{\circ} = S^{\circ}_{tr} + S^{\circ}_{rot} + S^{\circ}_v + S^{\circ}_e \quad (340)$$

$$\text{Pentru gaze ideale} \quad E^{\circ}_0 = H^{\circ}_0 = G^{\circ}_0 = F^{\circ}_0 \quad (341)$$

pentru că diferențele între H° și E° și G° și F° sunt de ordinul lui RT și la $T \rightarrow 0$, diferența, adică $RT \rightarrow 0$.

Valoarea energiei interne standard se calculează cu expresia:

$$E^{\circ} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V \quad \text{în care} \quad (342)$$

$$z = z_{tr} \cdot z_r \cdot z_v \cdot z_e \cdot z_n \cdot z_o, \text{ deci :}$$

$$\begin{aligned} E^{\circ} = & RT^2 \left(\frac{\partial \ln z_{tr}}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial \ln z_r}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial \ln z_v}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial \ln z_e}{\partial T} \right)_V + \\ & + RT^2 \left(\frac{\partial \ln z_n}{\partial T} \right)_V = E^{\circ}_{tr} + E^{\circ}_r + E^{\circ}_v + E^{\circ}_e + E^{\circ}_n \end{aligned} \quad (343)$$

Dacă se înlocuiesc valorile funcțiilor de partiție calculate anterior se găsește :

$$E_{tr}^0 = \frac{3}{2} RT \quad ; \quad E_{rot}^0 = \begin{cases} RT & \text{pentru molecule biatomice și} \\ & \text{molecule liniare} \\ \frac{3}{2} RT & \text{pentru molecule neliniare} \end{cases}$$

$$E_v^0 = \sum_{i=1}^{3n-5 \text{ sau } 3n-6} \frac{RT \left(\frac{h\nu}{kT} \right)}{-\exp(h\nu/kT) - 1}$$

$$E_e^0 = 0 \quad ; \quad E_n^0 = 0 \quad (344)$$

Dacă temperatura este înaltă $h\nu/kT \ll 1$ și termenul exponențial din E_v^0 poate fi dezvoltat în serie adică $e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + h\nu/kT$ și contribuția lui E_v^0 se reduce la :

$$E_v^0 = \sum_{i=1}^{3n-5, 3n-6} \frac{RT(h\nu/kT)}{1 + h\nu/kT - 1} = \sum_{i=1}^{3n-5, 3n-6} RT \quad (345)$$

Exemplu 99

Să se calculeze E^0 și H^0 pentru CO_2 la $200^\circ C$ dacă temperaturile caracteristice de vibrație sunt : $\theta_{1v} = 1890$ K, $\theta_{2v} = 3360$ K, $\theta_{3v} = \theta_{4v} = 954$ K.

Rezolvare

$$E_{tr}^0 = \frac{3}{2} \cdot (8,314 \text{ J/mol K})(473 \text{ K}) = 5898 \text{ J/mol}$$

$$E_r^0 = (8,314 \text{ J/mol K})(473 \text{ K}) = 3932 \text{ J/mol}$$

pentru ca molecula de CO_2 este liniară

$$E_v^0 = RT \left[\frac{\theta_1/T}{\exp(\theta_1/T) - 1} + \frac{2\theta_2/T}{\exp(\theta_2/T) - 1} + \frac{2\theta_3/T}{\exp(\theta_3/T) - 1} \right]$$

$$= \left[\frac{3,996}{e^{3,996} - 1} + \frac{7,103}{e^{7,103} - 1} + \frac{2,2,017}{e^{2,017} - 1} \right] (8,314 \text{ J/mol K})(473 \text{ K})$$

$$= 3932(0,0749 + 0,0059 + 0,619) \text{ J/mol} = 2751,6 \text{ J/mol}$$

$$E_e = E_n = 0$$

Deci

$$E^0 = 12581,6 \text{ J/mol.}$$

Entalpia standard, H^0 , se calculează din valoarea lui E^0

$$H^0 = E^0 + RT$$

$$H^0 = 12581,6 + (8,314)(473) = 16,5 \text{ kJ/mol}$$

Valoarea entropiei standard se calculează ca în capitolul 3.5.3.4.

În general, funcțiile de energie liberă au forma :

$$\frac{G^{\circ} - H^{\circ}_0}{T} \quad \text{sau} \quad \frac{G^{\circ} - E^{\circ}_0}{T} \quad (346)$$

De foarte multe ori în calculele termodinamice se folosește așa numitul potențial termodinamic izobar redus, sau mai simplu potențial redus, ϕ , definit de :

$$\phi = - \frac{G^{\circ} - E^{\circ}_0}{T} \quad (347)$$

și care se mai numește potențial redus Planck pentru că uneori se identifică cu funcția Planck, $-G/T$. Acest potențial redus Planck, ϕ , se corelează cu funcția totală de partiție prin relația :

$$\phi = R \ln Z \quad (348)$$

Valorile lui sunt tabelate în anexa F.

Exemplu 100

Se consideră reacția :



Se dau următoarele funcții de energie liberă

	H_2	CO_2	H_2O	CO
$\frac{G^{\circ} - E^{\circ}_0}{T}$ (j/mol K)	134	222,1	193	201,3

Să se calculeze valoarea lui K_p la 900 K dacă $E^{\circ}_0 = 40,33$ j.

Rezolvare

Variația funcției de energie liberă pentru reacția de mai sus este:

$$\frac{\Delta(G^{\circ} - E^{\circ}_0)}{T} = (193 + 201,3) - (134 + 222,1) = 38,2 \text{ j/mol K}$$

$$\frac{\Delta G^{\circ}}{T} - \frac{E^{\circ}_0}{T} = 38,2 \quad \text{de unde :}$$

$$\frac{\Delta G^{\circ}}{T} = \frac{E^{\circ}_0}{T} + 38,2 = \frac{40,33}{900} + 38,2 = 83 \text{ j/mol K}$$

$$- \frac{\Delta G^{\circ}}{T} = -83 \text{ j/mol K} = (8,314 \text{ j/mol K}) \ln K_p$$

$$K_p = e^{-9,984} = 4,61 \cdot 10^{-5}$$

B. Calcularea constantei de echilibru în funcții de partiție.

Pentru o reacție de tip :



constanta de echilibru se calculează cu expresia :

$$K_P = \frac{(z_C)^c \cdot (z_D)^d}{(z_A)^a \cdot (z_B)^b} \cdot \left(\frac{1}{N}\right)^{\Delta \nu} \exp(-\Delta E^0/RT) \quad (349)$$

fiecare : $z = z_{tr} \cdot z_r \cdot z_v \cdot z_e \cdot z_n$ iar z_{tr}^0 este funcția de partiție la 1 atm. ΔE^0 este diferența energiilor produșilor de reacție și reactanților, adică

$$\Delta E^0 = cE_C^0 + dE_D^0 - aE_A^0 - bE_B^0 \quad (350)$$

iar $\Delta \nu = c + d - a - b$

Constanta de echilibru în unități de concentrație este :

$$K_C = \frac{(z_C)^c \cdot (z_D)^d}{(z_A)^a \cdot (z_B)^b} \left(\frac{1}{V^0 N}\right)^{\Delta \nu} \exp(-\Delta E^0/RT) \quad (351)$$

unde V^0 este volumul molar la 1 atm.

Exemplu 101

Să se calculeze constanta de echilibru a procesului de ionizare a Na la 2000 K, dacă potențialul de ionizare al atomului de sodiu este 497,9 kJ/mol.

Rezolvare

Reacția de ionizare este : $Na \rightarrow Na^+ + e$

În acest caz ΔE^0 reprezintă energia minimă necesară extragerii electronului din atomul de sodiu în starea sa fundamentală și se identifică cu potențialul de ionizare.

Electronul poate avea grade de libertate de translație și două direcții de spin astfel ca funcția sa de partiție este :

$$z_{tr_e} = 2 \cdot \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \cdot V^0$$

și dacă se folosește pentru z_{tr} expresia găsită anterior la exemplul (62) conform căruia,

$$Z_{tr_{H_2}}^0 = 0,02563 T^{5/2} M^{3/2}$$

înseamnă că : $\frac{Z_e}{N} = 2,0,02563 \cdot \left(\frac{1}{1837}\right)^{3/2} \cdot (2000)^{5/2} = 1,16 \cdot 10^2$

Atomul de sodiu și ionul, Na^+ , au funcții de partiție de translație și funcție de partiție electronică. Pentru că masa Na și Na^+ sunt identice și funcțiile de partiție sunt egale. Dar Na are starea fundamentală dublu degenerată : $g_0 = 2$ așa că $Z_{e_{Na}} = 2$ în timp ce ionul Na^+ are $Z_{e_{Na^+}} = 1$.

$$\frac{\Delta E^0}{RT} = \frac{497900 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/mol K})(2000 \text{ K})} = 29,94$$

$$e^{-29,94} = 9,9 \cdot 10^{-14}$$

$$K_P = \frac{(Z_{Na^+}) (Z_e)}{(Z_{Na})} \times \left(\frac{1}{N}\right) \exp(-\Delta E^0/RT) \quad \text{cu } \Delta \nu = 2-1=1$$

$$= \frac{1,16 \cdot 10^2 N}{2 \cdot 1} \cdot 9,9 \cdot 10^{-14} = 5,742 \cdot 10^{-12}$$

Exemplu 102

Să se calculeze constanta de disociere a hidrogenului corespunzătoare reacției : $H_2 \rightleftharpoons 2H$ la 2000 K dacă se cunosc următoarele date : $\left(\frac{G^0 - H^0}{T}\right)$ pentru H_2 este -157,61 J/K iar pentru H este -133,39 J/K ; ΔH^0 pentru H este 215,976 kJ/mol iar pentru H_2 este 431,950 kJ/mol. Temperatura caracteristică de rotație pentru H_2 este 85,3 K.

Rezolvare

A. Se calculează constanta de echilibru a reacției folosind funcțiile de energie liberă.

$$\frac{\Delta(G^0 - H^0)}{T} = \frac{\Delta G^0}{T} = \frac{\Delta H^0}{T} = 2(-133,39) + 157,61 = -109,17 \text{ J/K}$$

de unde :

$$-\frac{\Delta G^0}{T} = 109,17 - \frac{\Delta H^0}{T} = 109,17 - \frac{2 \cdot 215976}{2000} = 106,808 \text{ J/K}$$

$$\lg K_P = -\frac{\Delta G^0}{2,303 RT} = -\frac{106,808 \text{ J/K}}{2,303 \cdot 8,314 \text{ J/K}} = -5,578$$

de unde :

$$K_P = 10^{-5,578} = 2,64 \cdot 10^{-6}$$

B. Se calculează constanta de echilibru folosind funcțiile de partiție ale componentilor reacției :

$$K_P = \frac{z_H^2}{z_{H_2}} \left(\frac{1}{N}\right)^1 \exp(-\Delta E^0/RT)$$

Atomul de hidrogen are funcție de partiție de translație și electronică :

$$\frac{z_{trH}}{N} = 0,02562 \cdot (M)^{3/2} (T)^{5/2} = 0,02562 (2000)^{5/2} (1)^{3/2} = 4,58 \cdot 10^6$$

$$z_e = 2$$

Pentru molecula de hidrogen se calculează funcția de partiție de translație și rotație : cele de vibrație și electronică sunt egale cu unitatea.

$$\frac{z_{tr}}{N} = (0,02562)(2000)^{5/2} (2)^{3/2} = 1,296 \cdot 10^7$$

$$z_r = \frac{T}{2 \Theta_r} = \frac{2000}{2 \cdot 85,3} = 11,72$$

$$\exp(-\Delta E^0/RT) = \exp\left(\frac{-431956 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/mol K} \cdot 2000) K}\right) = 5,225 \cdot 10^{-12}$$

Înlocuind valorile calculate pentru cele două funcții de partiție și pentru $\exp(-\Delta E^0/RT)$ în expresia lui K_P se obține:

$$K_P = \frac{(2,4,58 \cdot 10^6)^2 N^2}{1,296 \cdot 10^7 \cdot N \cdot 11,72 \cdot N} \cdot 5,228 \cdot 10^{-12}$$

$$= 28,88 \cdot 10^{-7} = 2,888 \cdot 10^{-6}$$

în foarte bună concordanță cu valoarea obținută prin metoda funcțiilor de energie liberă.

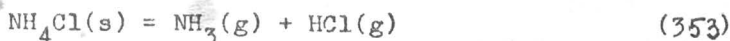
3.9.5. Calcularea constantelor de echilibru în sisteme eterogene.

Dacă substanțele care iau parte la reacție aparțin mai multor faze, echilibrul stabilit se numește eterogen.

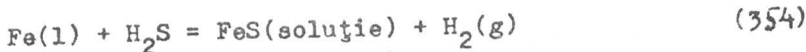
De exemplu, reacția :



conține două faze solide și una gazoasă (amestecurile de gaze sunt întotdeauna omogene), sau reacția :



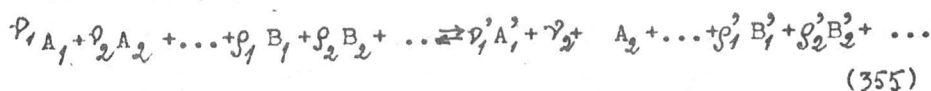
conține o fază solidă și o fază gazoasă, iar reacția



este constituită dintr-o fază lichidă și una gazoasă.

Condiția de echilibru chimic utilizată în cazul sistemelor omogene se aplică și în cazul sistemelor eterogene.

Se presupune că o reacție are loc între componentii A_i ai unui amestec de gaze, cu presiunile parțiale P_i și componentii B_i ai unei soluții sau amestecuri de solide cu fracțiile molare x_k (dacă ambele sisteme au comportare reală se calculează constanta de echilibru în raport cu activități, respectiv fugacități).



Condiția de echilibru impune ca :

$$\left(\sum_i \nu_i \mu_i - \sum_i \nu_i \mu_i \right)_{T,P} + \left(\sum_k \nu_k' \mu_k' - \sum_k \nu_k \mu_k \right) = 0 \quad (356)$$

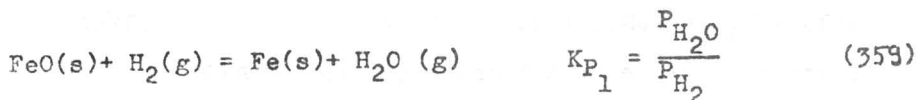
Cum $\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i$ pentru gaze și $\mu_k = \mu_k^*(T,P) + RT \ln x_k$ pentru lichide și solide, înseamnă că ecuația (3) devine :

$$\ln \prod \frac{P_i^{\nu_i'}}{P_i^{\nu_i}} + \ln \prod \frac{x_k^{\nu_k'}}{x_k^{\nu_k}} = - \frac{(\sum_i \nu_i' \mu_i^* - \sum_i \nu_i \mu_i^*) + (\sum_k \nu_k' \mu_k^* - \sum_k \nu_k \mu_k^*)}{RT} \quad (357)$$

$$= \ln \prod \left(\frac{P_i^{\nu_i'}}{P_i^{\nu_i}} \right) \left(\frac{x_k^{\nu_k'}}{x_k^{\nu_k}} \right) = \ln K_{Px} = f(T,P) \approx f(T)$$

$$K_{Px} = \frac{P_1^{\nu_1'} \cdot P_2^{\nu_2'} \cdot \dots \cdot x_1^{\nu_1'} \cdot x_2^{\nu_2'}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2} \cdot \dots \cdot x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2}} \quad (358)$$

Dese ori când la o reacție participă și faze lichide și solide, acestea se pot considera drept compuși puri astfel că potențialele lor chimice depind numai de temperatură. La temperatură constantă, $x_k = 1$, și cantitățile care țin de acești componenți nu sunt exprimate explicit în expresia constantei de echilibru. Spre exemplu pentru reacțiile :



Ultima reacție are o deosebită importanță în procesele metalurgice pentru că stabilește măsura în care se reduc oxizii metalelor la metal în diferite zone ale furnalelor metalurgice. Constanta de echilibru, K_P , exprimată în funcție de presiunile parțiale ale gazelor sau de fracțiile molare este :

$$K_{P_3} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{x^2 P}{1-x} \quad (362)$$

Echilibrul acestei reacții depinde de temperatură și presiune. Astfel la $P = 1 \text{ atm}$ la $t > 1200^\circ\text{C}$ faza gazoasă conține numai CO în timp ce la temperaturi mai mici de 700°C conține numai CO_2 , așa că la temperatura standard CO este termodinamic instabil.

O creștere a presiunii deplasează, conform principiului Le Châtelier, echilibrul spre stânga, adică spre compusi cu număr de moli mai mic.

Pentru reacția care are loc în topitură :



Considerând că amândouă topiturile sunt ideale, constanta de echilibru este :

$$K_P = \frac{x_{\text{Fe}} \cdot x_{\text{MnO}}}{x_{\text{FeO}} \cdot x_{\text{Mn}}} \quad (364)$$

Pentru că cele două soluții sunt în echilibru, avem numai două variabile de concentrație. Astfel $x_{\text{Mn}} = 1 - x_{\text{Fe}}$ și $x_{\text{MnO}} = 1 - x_{\text{FeO}}$ și dacă notăm $x_{\text{Fe}} = x$ și $x_{\text{FeO}} = y$ atunci expresia (364) devine :

$$K_P = K_x = \frac{x(1-y)}{y(1-x)} \quad (365)$$

Valorile acestei constante de echilibru sunt : $K = 245$ la 1600°C și $K = 141$ la 1700°C . Procesul se numește dezoxidarea oțelului cu Mn. Alți agenți dezoxidanți mai puternici pot fi : V, Ti sau Al.

Exemplu 103

Să se calculeze presiunea CO_2 la 427°C în reacția de echilibru



dacă $\Delta G_{\text{f}}^{\circ}_{\text{CaCO}_3} = -1129 \text{ kJ}$, $\Delta G_{\text{f}}^{\circ}_{\text{CaO}} = -604,2 \text{ kJ}$ și $\Delta G_{\text{f}}^{\circ}_{\text{CO}_2} = -394,6 \text{ kJ}$

Rezolvare

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reacție}} = (-604,2) + (-394,6) - (-1129) = 130,2 \text{ kJ}$$

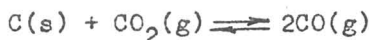
$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CaO}}}{P_{\text{CaCO}_3}} = P_{\text{CO}_2}$$

$$\lg K_P = \lg P_{\text{CO}_2} = - \frac{\Delta G^{\circ}}{2,303 RT} = - \frac{130,2 \cdot 10^3 \text{ J}}{2,303 \cdot 8,314 \text{ (J/K)} \cdot 700 \text{ K}} = -9,712$$

$$K_P = P_{\text{CO}_2} = 1,94 \cdot 10^{-10} \text{ atm.}$$

Exemplu 104

Constanta de echilibru a reacției :



funcție de temperatură poate fi exprimată prin ecuația :

$$RT \ln K_P = -40900 + 4,9 T \ln T - 4,95 \cdot 10^{-2} T^2 + 5,1 \cdot 10^{-7} T^3 + 12,66 T$$

în domeniul de temperatură 1100–1500 K. Dacă P_{CO_2} , la echilibru, la 1200 K este 1,2 atm să se calculeze P_{CO} .

Rezolvare

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \quad \text{de unde} \quad P_{\text{CO}} = \sqrt{K_P \cdot P_{\text{CO}_2}}$$

K_P la 1200 K se calculează din relația dată în enunț

$$\ln K_P = \frac{1}{1200 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ (J/K)}} [-40900 + (4,9 \cdot 1200) \ln 1200 - (4,95 \cdot 10^{-2}) 1200^2]$$

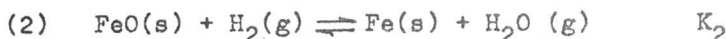
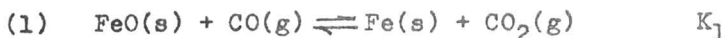
$$\text{de unde :} \quad + (5,1 \cdot 10^{-7}) 1200^3 + 12,66 \cdot 1200] = -5,45$$

$$K_P = 4,28 \cdot 10^{-3}$$

$$P_{CO} = \sqrt{4,28 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2} = 0,072 \text{ atm.}$$

Exemplu 105

Se consideră seria de reacții :



Să se calculeze constanta de echilibru a reacției (1) dacă ΔG° pentru reacția (2) are valoarea 15,753 kJ iar pentru reacția (3) 9,579 kJ la 1600 K.

Rezolvare

Se observă că echilibrul (2) nu este independent și se observă că $\Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ$ sau

$$\ln K_2 + \ln K_3 = \ln K_1 \quad \text{adică} \quad K_1 = K_2 \cdot K_3$$

dar :

$$\ln K_2 = - \frac{\Delta G_2^\circ}{RT} \quad \text{și} \quad \ln K_3 = - \frac{\Delta G_3^\circ}{RT}$$

$$\begin{aligned} \ln K_1 &= - \frac{\Delta G_2^\circ}{RT} - \frac{\Delta G_3^\circ}{RT} = - \frac{15.753 \text{ kJ}}{8,314 \text{ (J/K)} \cdot 1600\text{K}} - \frac{9579 \text{ J}}{8,314 \text{ (J/K)} \cdot 1600\text{K}} \\ &= -1,184 - 0,72 = -1,9 \end{aligned}$$

$$K_1 = e^{-1,9} = 0,149$$

3.10 Termodinamica gazului real.

3.10.1. Ecuatii de stare ale gazului real.

Demonstrațiile și exemplele de aplicație a termodinamicii chimice prezentate până acum s-au bazat pe deducerea și folosirea ecuațiilor gazului perfect. Starea de gaz perfect, caracterizată ca stare limită înseamnă starea la $P = 0$ sau $V = \infty$ și reprezintă un criteriu de referință pentru comportarea gazelor reale.

În cazul gazelor reale trebuie să se țină seama de existența forțelor intermoleculare și a volumului real, important ocupat de molecule. Spre exemplu 1 mol de gaz la $P = 10$ atm și 0°C ocupă un volum de $22.414 \text{ cm}^3 : 10 = 2241,4 \text{ cm}^3$; dacă presupunem că moleculele sunt sfere rigide cu raza $2 \text{ \AA}$ volumul unui mol este $\frac{4N(2 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3}{3} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 20,16 \text{ cm}^3$ ceea ce reprezintă 1 % din volumul gazului, cantitate deloc neglijabilă. Ecuatiile de stare ale gazelor reale, deduse teoretic sau pe baza unor date experimentale se reduc la limită, deci la $P = 0$, la ecuațiile de stare ale gazelor ideale. Și invers, o ecuație de stare a unui gaz real se calculează corectând, cu un termen corectiv, ecuația de stare a gazului ideal.

O altă cale de obținere a ecuațiilor de stare ale gazelor reale este potrivirea unei ecuații la date experimentale P - V - T (ecuații empirice).

Există foarte multe ecuații de stare a gazelor reale care descriu comportarea gazelor pe domenii limitate de presiune și temperatură, dar nici una generală.

Vom aminti ecuația van der Waals, ecuația virială de stare, ecuația Benedict-Webb-Rubin (BWR), Redlich-Kwing, Peng-Robinson, Soave, etc.

Ecuatia van der Waals scrisă pentru un mol de gaz este :

$$(P + \frac{a}{V^2})(V-b) = RT \quad (366)$$

iar pentru n moli

$$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V-nb) = nRT \quad (367)$$

în care a este o constantă de gaz și reprezintă corecția forțelor de atracție între molecule iar b corecția pentru dimensiunea efectivă a moleculelor care se mai numește covolum sau volum redus.

Câteva valori ale constantelor a și b sunt date în

Tabelul 13.

Tabelul 13

Constante ale ecuației van der Waals

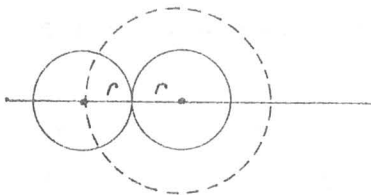
	$a(\text{atmdm}^6/\text{mol}^2)$	$b \text{ (dm}^3/\text{mol)}$
C_2H_6	5,489	$6,38 \cdot 10^{-2}$
CO_2	3,61	$4,275 \cdot 10^{-2}$
C_2H_2	4,39	$5,136 \cdot 10^{-2}$

Exemplu 106

Să se calculeze valoarea covolumului pentru un gaz oarecare.

Rezolvare

Se consideră două molecule A și B de raze egale (aparținând aceleiași gaz).



Când moleculele se ating centrele lor se vor găsi la distanță $2r$. Asta înseamnă că volumul efectiv ocupat de două molecule este cel schițat punctat și egal cu

$$V = \frac{4}{3} \pi (2r)^3 = 8 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$$

Volumul efectiv ocupat de fiecare moleculă este :

$$\frac{1}{2} \cdot 8 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$$

Cum volumul unei molecule este $\frac{4}{3} \pi r^3$ înseamnă că volumul exclus sau covolumul unei molecule este de 4 ori volumul unei molecule individuale.

Exemplu 107

Raza moleculei de NO_2 este $3,81 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Să se calculeze covolumul unui mol de O_2 .

Rezolvare

Covolumul pe moleculă este de 4 ori volumul unei molecule

$$V_0 = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi (3,81 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 = 7,82 \cdot 10^{-25} \text{ dm}^3$$

iar covolumul pe mol este

$$V_0 / \text{mol} = 7,82 \cdot 10^{-25} \text{ dm}^3 (6,023 \cdot 10^{23} / \text{mol}) = 0,48 \text{ dm}^3 / \text{mol}$$

Exemplu 108

Să se calculeze presiunea exercitată de $2 \text{ dm}^3 / \text{mol}$ de etan la 27°C dacă etanul respectă ecuația de stare van der Waals.

Să se compare valoarea cu cea obținută în cazul în care gazul ar fi considerat ideal.

Rezolvare

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{(0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K})(300 \text{ K})}{(2 \text{ dm}^3 / \text{mol} - 0,0638 \text{ l/mol})} - \frac{5,489 (\text{dm}^3 / \text{mol})^2}{(2 \text{ dm}^3 / \text{mol})^2}$$

$$= 12,72 - 2,7445 = 9,977 \text{ atm.}$$

Pentru gazul ideal

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{0,082 \cdot 300}{2} = 12,315 \text{ atm.}$$

Exemplu 109

Să se calculeze volumul unui mol de etan la 2 atm și 27°C dacă gazul respectă ecuația van der Waals. Constantele a și b sunt : $a = 5,489 \text{ dm}^6 \text{ atm/mol}^2$ și $b = 0,0638 \text{ dm}^3 / \text{mol}$.

Rezolvare

Ecuația van der Waals explicitată în raport cu volumul este :

$$PV^3 - (Pb + RT)V^2 + aV - ab = 0$$

ecuație care este cubică în volum. Există multe metode de rezolvare a acestei ecuații cubice. În acest exemplu se va folosi metoda iterativă Newton-Raphson.

Pentru orice ecuație $f(x) = 0$, rădăcina de ordinul $(n+1)$ este dată de expresia :

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

unde x_n este rădăcina de ordinul n , $f(x_n)$ este valoarea funcției $f(x) = 0$ la x_n și a lui $f'(x_n) = \frac{df}{dx}$ la $x = x_n$.

Inițial se dă o valoare oarecare, după care se recalculează valorile rădăcinilor din aproape în aproape până la o valoare consistentă.

Inlocuind valorile constantelor a , b și T și P în ecuația cubică în volum se obține :

$$f(x) = 2V^3 - 2,0,0638 + 0,082 \cdot 300 V^2 + 5,489 \cdot V - 0,0638 \cdot 5,489 = 0$$

$$f(x) = 2V^3 - 24,7576 V^2 + 5,489 V - 0,35 = 0$$

$$f'(x) = 6V^2 - 49,5152 V + 5,489 = 0$$

Prima valoare care se dă lui V este volumul gazului ideal

$$V = \frac{(1 \text{ mol})(0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K})(300 \text{ K})}{2 \text{ atm}} = 12,315 \text{ dm}^3$$

Deci utilizând relația între rădăcini:

$$V_{n+1} = V_n - \frac{2V^3 - 24,7576 V^2 + 5,489 V - 0,35}{6 V^2 - 49,515 V + 5,489}$$

Dacă considerăm că $V_1 = 12,315 \text{ dm}^3/\text{mol}$

$$V_2 = 12,315 - \frac{2(12,315)^3 - (24,7576)(12,315)^2 + (5,489)(12,315) - 0,35}{6(12,315)^2 - (49,5152)(12,315) + 5,489}$$

$$= 12,315 - 0,155 = 12,16 \text{ dm}^3/\text{mol}.$$

In mod similar :

$$V_3 = 12,16 - \frac{2(12,16)^3 - (24,7576)(12,16)^2 + (5,489)(12,16) - 0,35}{6(12,16)^2 - (49,5152)(12,16) + 5,489}$$

$$= 12,16 - 0,0058 = 12,154 \text{ dm}^3/\text{mol}.$$

Considerăm că diferența între V_3 și V_2 este foarte mică așa că soluția ecuației van der Waals este $V = 12,16 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

Dacă se face o reprezentare în coordonate P - V a ecuației van der Waals se obține figura 22.

Curbele reprezintă izotermele gazului ; sunt curbe cu maxim și minim și sunt poziționate : 1 și 2 în zona subcritică, 3 în punctul critic iar 4 în zona hipercritică. După cum se observă

Aceste valori critice pot fi calculate din ecuații de stare.

Exemplu 110

Să se calculeze valorile constantelor van der Waals a și b folosind valorile parametrilor critici.

Rezolvare

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Condițiile de punct critic sunt $(\frac{\partial P}{\partial V})_{T=T_c} = 0$ $(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_{T=T_c} = 0$

$$(\frac{\partial P}{\partial V})_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{(-2aV^{-1})}{V^2} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}) = +\frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

În aceste condiții valorile lui T , V și P devin parametrii critici și se poate scrie

$$\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} = \frac{2a}{V_c^3} \quad \text{și} \quad \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} = \frac{6a}{V_c^4}$$

Dacă se împart cele două relații se obține :

$$\frac{V_c-b}{2} = \frac{V_c}{3} \quad \text{de unde} \quad V_c = 3b \quad \text{și} \quad b = \frac{V_c}{3}$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad \text{de unde} \quad a = \frac{T_c \cdot 27bR}{8}$$

iar

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

Exemplu 111

Să se calculeze constantele critice pentru C_2H_2 dacă constantele van der Waals sunt : $a = 4,390 \text{ cm}^6 \text{ atm/mol}^2$ și $b = 0,05136 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

Rezolvare

Folosind relațiile de mai sus

$$V_c = 3b = 3 \cdot 0,05136 \text{ dm}^3/\text{mol} = 0,15408 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{4,390 \text{ dm}^6 \text{ atm/mol}^2}{27 \cdot (0,05136 \text{ dm}^3/\text{mol})^2} = 61,638 \text{ atm}$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR} = \frac{8 \cdot 4,39 \text{ dm}^6 \text{ atm/mol}^2}{27 \cdot (0,05136 \text{ dm}^3/\text{mol}) (0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K})} = 308,48 \text{ K}$$

Exemplu 112

Coordonatele critice pentru benzen sunt $T_c = 561,6 \text{ K}$, $P_c = 47,89 \text{ atm}$. Să se calculeze constantele van der Waals.

Rezolvare

$$a = \frac{27RT_c^2}{64P_c} = \frac{27 \cdot (0,082 \text{ dm}^3/\text{atm/mol K})^2 (561,6 \text{ K})^2}{64(47,89 \text{ atm})} = 18,73 \text{ dm}^6 \text{ atm/mol}^2$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{(0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K}) (561,6 \text{ K})}{8(47,89 \text{ atm})} = 0,12 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

Altă temperatură remarcabilă pentru un gaz real este temperatura Boyle, T_B . Dacă ecuația van der Waals se scrie sub forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{și se amplifică cu } V \text{ se obține :}$$

$$PV = \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{V} \quad (369)$$

Dacă se calculează derivata în raport cu P :

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\partial PV}{\partial P} \right)_T &= \left(\frac{RT}{V-b} \frac{dV}{dP} - \frac{RTV}{(V-b)^2} \frac{dV}{dP} + \frac{a}{V^2} \frac{dV}{dP} \right) = \\ &= \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{RTV}{(V-b)^2} + \frac{a}{V^2} \right) \frac{dV}{dP} \end{aligned} \quad (370)$$

care în punctul Boyle se anulează, adică :

$$\left(-\frac{\partial PV}{\partial P} \right)_{T_B} = 0 \quad \text{deci :}$$

$$\frac{RT}{(V-b)^2} (V-b-V) + \frac{a}{V^2} = 0 \quad \text{de unde : } T_B = \frac{a}{b} \frac{(V-b)^2}{V^2} \quad (371)$$

$$\text{care la } P \rightarrow 0, V \gg b \text{ devine } RT_B \simeq \frac{a}{b} \text{ și } T_B = \frac{a}{Rb} \quad (372)$$

Exemplu 113

Să se calculeze valoarea temperaturii Boyle pentru etan, dacă $a = 5,489 \text{ dm}^6 \text{ atm/mol}^2$ și $b = 0,0638 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

Rezolvare

$$T_B = \frac{5,489 \text{ dm}^6 \text{ atm/mol}^2}{(0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K})(0,0638 \text{ dm}^3/\text{mol})} = 1047,92 \text{ K}$$

O altă ecuație de stare foarte utilizată în sisteme mono și multicomponente de gaze reale este ecuația virială. Această ecuație poate fi exprimată ca o funcție de volum sau ca o funcție de presiune :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (373)$$

sau

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{RT} \cdot P + \frac{C}{(RT)^2} P^2 + \frac{D}{(RT)^3} P^3 + \dots \quad (374)$$

unde B, C, D sunt al doilea, al treilea și al patrulea coeficient virial și se pot determina cu ajutorul mecanicii statistice, din rezultate experimentale sau din ecuația van der Waals,

Exemplu 114

Să se calculeze al doilea, B și al treilea C, coeficient virial pentru etan la 27°C dacă $a = 5,489 \text{ dm}^6 \text{ atm/mol}^2$ și $b = 0,0638 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Rezolvare

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

În același timp, valoarea lui PV/RT din ecuația van der Waals este :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{care amplificată cu } V \text{ conduce la :}$$

$$PV = \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{V} \quad \text{care împărțită la } RT \text{ devine}$$

$$\frac{PV}{RT} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV}$$

Primul termen din dreapta egalității poate fi dezvoltat în serie și expresia devine

$$\begin{aligned} \frac{PV}{RT} = Z &= 1 + \frac{b}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \dots - \frac{a}{RTV} = \\ &= 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \end{aligned}$$

unde

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad \text{și} \quad C = b^2$$

Pentru etan :

$$C = b^2 = (0,0638 \text{ dm}^3/\text{mol})^2 = 4,07 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^6/\text{mol}^2$$

$$B = 0,0638 \text{ dm}^3/\text{mol} - \frac{5,489 \text{ dm}^6 \text{ atm}/\text{mol}^2}{(0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm}/\text{mol K})(300 \text{ K})}$$

$$= 0,159 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

3.10.2. Funcțiile termodinamice ale gazului real.

Folosind modelul gazului ideal s-au dedus până acum cele mai simple ecuații ale termodinamicii aplicate și s-au stabilit expresiile pentru mărimile termodinamice : E, H, S, F, G, C_p, C_v, μ, atât pentru sisteme monocomponente cât și pentru amestecuri ideale.

În acest capitol sunt calculate funcțiile termodinamice ale gazului real singular și ale amestecului de gaze reale.

Se pleacă de la ideea enunțată anterior că o funcție termodinamică a unui gaz real se poate exprima ca suma între funcția termodinamică calculată la o astfel de valoare a parametrilor de stare încât comportarea gazului este ideală, la care se adaugă corecția corespunzătoare comprimării izoterme a gazului ideal de la presiunea la care el este ideal, P^{id}, la presiunea la care

el are comportarea reală, adică :

$$Z = Z^{id} + \int_{P^{id}}^P \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T dP \quad (375)$$

unde Z este o funcție termodinamică oarecare.

Dacă aplicăm ecuația (375) pentru calculul entalpiei gazului real

$$H = H^{id} + \int_{P^{id}}^P \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (376)$$

în care se știe că : $H^{id} \cong H^{id}(T)$ deci o funcție numai de temperatură, adică

$$H = H^0 + \int_0^T C_p(T) dT \quad (377)$$

Valoarea lui $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ se apreciază din expresia principiului

II: $TdS = dH - VdP$ care derivată în raport cu P devine :

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \quad (378)$$

Dintr-o ecuație de tip Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ așa că :

$$- T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \quad \text{de unde} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (379)$$

care înlocuită în ecuația (376) conduce la

$$\begin{aligned} H &= H^0 + \int_0^T C_p(T) dT + \int_{P^{id}}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP = \\ &= H^*(T) + \int_{P^{id}}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \end{aligned} \quad (380)$$

Limita P^{id} este total arbitrară pentru că fiecare gaz are o altă presiune la care el poate deveni ideal. Pentru a elimina această limită se calculează valoarea integralei :

$$\int_0^{P^{id}} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP = 0 \quad \text{și se adaugă} \quad (381)$$

la valoarea entalpiei dată de ecuația (380) deci

$$H = H^*(T) + \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (382)$$

În același mod se calculează și valoarea entropiei gazului real singular :

$$S = S^{id} = \int_{P^{id}}^P \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,T} dP \quad (383)$$

în care :

$$S^{id} = S'_0 + \int_0^T C d \ln T - R \int_0^{P^{id}} d \ln P = S'_0 + \int_0^T C_p d \ln T - R \ln P^{id} \quad (384)$$

$-R \ln P^{id}$ se obține din integrala

$$\int_{P^{id}}^P R d \ln P = R^0 \ln P - R \ln P^{id} \quad (385)$$

de unde :

$$-R \ln P^{id} = \int_{P^{id}}^P \frac{R}{P} dP - R \ln P \quad (386)$$

asa că :

$$S^{id} = S'_0 + C_p \ln T - R \ln P + \int_{P^{id}}^P \frac{R}{P} dP \quad (387)$$

Dacă se introduce ecuația (387) în ecuația (383) se obține :

$$S = S^*(T) - R \ln P + \int_{P^{id}}^P \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (388)$$

după care se evaluează entalpia liberă Gibbs :

$$\begin{aligned} G = H - TS &= H^*(T) - \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP - TS^*(T) + RT \ln P - \int_0^P \left[\frac{RT}{P} - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \\ &= G^*(T) + RT \ln P + \int_0^P \left[V - \frac{RT}{P} \right] dP \end{aligned} \quad (389)$$

Dacă în ecuația (389) se impune ca gazul să fie ideal, integrala devine zero și G are valoarea gazului ideal.

Valoarea integralei a fost identificată de Lewis cu

$RT \ln \mathcal{V}$ în care $\mathcal{V}$ se numește coeficient de fugacitate, așa că :

$$G = G^*(T) + RT \ln P + RT \ln \mathcal{V} = G^*(T) + RT \ln f \quad (390)$$

iar f se numește fugacitate și are ca semnificație o presiune corectată.

$$\lim_{P \rightarrow 0} f = P \quad \text{și} \quad \lim_{P \rightarrow 0} \mathcal{V} = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (391)$$

Fugacitatea este o mărime intensivă, fiind produsul a două mărimi intensive. Introducerea noțiunii de fugacitate și coeficient de fugacitate permite definirea corectă a stării standard a unui gaz drept starea caracterizată de fugacitate egală cu unitatea. În cazul gazelor perfecte, deci gaze la presiuni mici, fugacitatea devine egală cu presiunea și starea standard a gazu-

lui este gazul ideal la $P = 1 \text{ atm}$ și $T = 273 \text{ K}$.

În cazul unui proces izoterm

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (392)$$

așa că dificultatea calculării lui ΔG , într-un proces cu gaze reale este transferată studierii dependenței fugacității și a coeficientului de fugacitate de temperatură și presiune.

În cazul în care are loc și un proces chimic în sistemul de gaze reale, potențialul chimic al fiecărui component al amestecului se scrie și ca funcție de compoziție.

$$\begin{aligned} \mu_i = \bar{G}_i &= \mu_i^*(T) + RT \ln P + RT \ln y_i + RT \ln \gamma_i = \\ &= \mu_i^*(T) + RT \ln P_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^*(T) + RT \ln f_i \end{aligned} \quad (393)$$

Exemplu 115

Să se calculeze energia internă, entropia precum și lucrul și căldura schimbate în condiții cvasistatice de un gaz van der Waals :

Rezolvare

$$1) \quad dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

$$E = E^0 + \int C_V dT + \int \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = E^*(T) + \int \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

Din principiul II : $TdS = dE + PdV$, care se derivează în raport cu V și se obține :

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P \quad \text{de unde} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T - P$$

Din ecuația van der Waals :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad \text{și}$$

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = + \frac{a}{V^2}$$

Deci

$$E = E^*(T) + \int \frac{a}{V^2} dV = E^*(T) - \frac{a}{V}$$

Se observă că la $P \rightarrow 0 \quad V \rightarrow \infty$ și $E \rightarrow E^*(T)$. În același timp

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

Dacă se mai derivează expresia în raport cu V se obține :

$$T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{V-b} \right)_V \right] = 0$$

ceea ce arată că un gaz van der Waals are capacitatea calorică la volum constant, funcție numai de temperatura, ca și în cazul gazului perfect.

Pentru un proces :

$$\Delta E = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

$$2. \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

$$S = S_0 + \int \frac{C_v}{T} dT + \int \frac{R}{V-b} dV = S_0^*(T) + R \int d \ln (V-b)$$

$$\text{Pentru un proces : } \Delta S = R \ln \frac{V_2-b}{V_1-b}$$

3. Lucrul schimbat în condiții cvasistatice la $T = \text{ct}$ este :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right] dV = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

4. Căldura schimbată se calculează din expresia :

$$Q = \Delta E - W$$

$$Q = -a \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right] - RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right] = -RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b}$$

3.10.3. Variația fugacității și a coeficientului de fugacitate cu parametrii de stare. Metode de determinare a fugacității și coeficientului de fugacitate.

Ecuația (393) se poate scrie în diverse moduri punându-se în evidență fie fugacitatea, fie coeficientul de activitate.

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^*(T) + RT \ln \gamma_i^L + RT \ln \gamma_i^V + RT \ln P_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i + RT \ln \gamma_i^L \\ &= \mu_i^{\text{id}}(T, P) + RT \ln \gamma_i^V \end{aligned} \quad (394)$$

sau în forma :

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln f_i \quad (395)$$

Variația coeficientului de fugacitate, γ_i^V , cu parametrii de stare se obține prin prelucrarea ecuației (394). Astfel, dacă

se împarte relația cu T și se face apoi derivarea în raport cu T :

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^{id}}{T} + R \ln \gamma_i \quad (396)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right] = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{id}}{T} \right) \right]_P + R \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (397)$$

$$-\frac{\bar{H}_i}{T^2} = -\frac{\bar{H}_i^{id}}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (398)$$

de unde :

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P = -\frac{\bar{H}_i - \bar{H}_i^{id}}{RT^2} \quad (399)$$

Variația cu presiunea a coeficientului de fugacitate se obține prin derivarea expresiei (394) în raport cu P la $T = \text{ct.}$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_i^{id}}{\partial P} \right)_T + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (400)$$

$$\bar{V}_i = \bar{V}_i^{id} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (401)$$

de unde

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_i^{id}}{RT} \quad (402)$$

Pentru a stabili variația fugacității cu parametrii de stare se folosește ecuația (395).

Dacă se împarte ecuația (395) cu T și apoi se calculează derivata în raport cu T la presiune constantă; se obține :

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^*(T)}{T} + R \ln f_i \quad (403)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^*}{T} \right) \right]_P + R \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P \quad (404)$$

din care :

$$-\frac{\bar{H}_i}{T^2} = -\frac{\bar{H}_i^*}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P \quad (405)$$

și

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P = -\frac{\bar{H}_i - \bar{H}_i^*}{RT^2} \quad (406)$$

Variația cu presiunea se obține în aceeași modalitate :

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} (\mu_i) \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial P} (\mu_i^*) \right]_T + RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_T \quad (407)$$

Observând că $\mu_i^* = \mu_i^*(T)$ deci $\left[\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right]_T = 0$ se obține

o relație simplificată :

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (408)$$

Relațiile de mai sus se folosesc în forma lor integrală pentru calcularea fugacităților și a coeficienților de fugacitate a gazelor reale în diverse procese izoterme sau izobare.

Metodele de apreciere a fugacității și coeficientului de activitate sunt : A. metode grafice ; B. Metode bazate pe factorul de compresibilitate ($Z = PV/RT$) și C. Metoda analitică care permite calcularea fugacității pe baza unei ecuații de stare.

A. Metoda grafică

Fugacitatea oricărui gaz real la o presiune P este dată de:

$$\ln f = \ln P + \frac{1}{RT} \times \int_0^P \alpha' dP \quad (409)$$

unde $\alpha' = V - \frac{RT}{P}$, P este presiunea gazului real, V este volumul unui mol de gaz real iar α' este diferența, în volumul molar, între gazul ideal și real. Integrala se poate evalua grafic, reprezentând aria de sub curba $\alpha' = f(P)$.

Exemplu 116

Folosind datele din tabelul alăturat să se calculeze f și f pentru H_2 la $100^\circ C$ și $P = 300$ atm. folosind metoda grafică.

$P(\text{atm})$	1	10	20	50	100	200	300
$V(\text{dm}^3/\text{mol})$	30,6111	3,0746	1,5457	0,6278	0,3323	0,1699	0,1191
$V^{id}(\text{dm}^3/\text{mol})$	30,599	3,0599	1,5299	0,6119	0,3059	0,1529	0,1019
$\alpha'(\text{dm}^3/\text{mol})$	0,01198	0,0147	0,0158	0,0159	0,0164	0,0170	0,0172

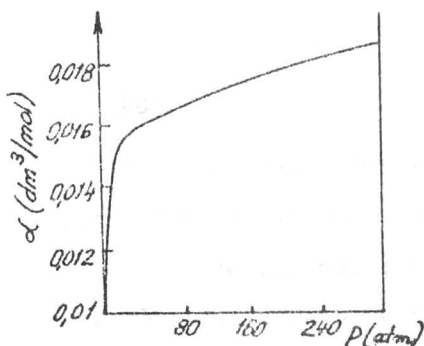
Rezolvare

Valorile volumului ideal, $V^{id} = RT/P$, la fiecare presiune, se calculează din ecuația de stare a gazului ideal, de exemplu : la $P = 10$ atm

$$V^{id} = \frac{RT}{P} = \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{mol} \cdot \text{K} (373 \text{ K})}{10 \text{ atm}} = 3,0599 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

iar $\alpha' = V - RT/P = 3,0776 - 3,0599 = 0,0177 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

Valorile lui α' sunt prezentate funcție de P în figura alăturată.



Valoarea ariei de sub curba desenată este 4,92 atm dm³/mol

$$\ln f = \ln 300 + \frac{4,92 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol}}{(0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K})(373 \text{ K})}$$

$$= 5,8645$$

$$f = 353,3 \text{ iar } \gamma = \frac{352,3}{300} = 1,174$$

B. Ecuația (409) poate fi scrisă în forma :

$$\begin{aligned} \ln f &= \ln P + \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP = \ln P + \int_0^P \frac{1}{RT} \left[V - \frac{RT}{P} \right] dP = \\ &= \ln P + \int_0^P \left[\frac{V}{RT} - \frac{1}{P} \right] dP \end{aligned} \quad (410)$$

Dacă se notează $PV/RT = Z$ atunci $V/RT = Z/P$ și deci

$$\ln f = \ln P + \int_0^P \left[\frac{Z}{P} - \frac{1}{P} \right] dP = \ln P - \int_0^P \frac{1-Z}{P} dP = \ln P - \int_0^P (1-Z) d \ln P \quad (411)$$

Integrala poate fi evaluată grafic, prin reprezentarea grafică a lui $(1-Z)/P$ funcție de P și măsurarea ariei de sub curbă.

Pentru gaze care se găsesc sub temperatura Boyle, $(1-z)$ este pozitiv și fugacitatea va fi mai mică decât presiunea. Pentru gaze care se află la temperaturi deasupra temperaturii Boyle fugacitatea este mai mare decât presiunea.

Exemplu 117

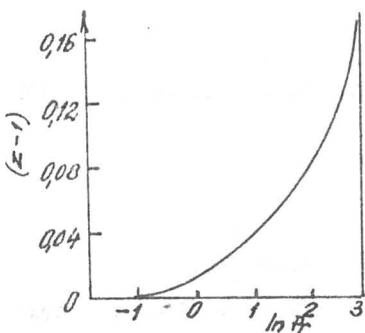
Să se calculeze valoarea lui f și γ la 100°C și 300 atm pentru H₂, dacă valorile parametrilor critici sunt $T_{C_{H_2}} = 33,3 \text{ K}$, $P_{C_{H_2}} = 12,8 \text{ atm}$ iar valoarea lui Z la $P_r = P/P_c = 300 \text{ atm}/12,8 \text{ atm} = 23,44$ și $T_r = 373 \text{ K}/33,3 \text{ K} = 11,20$ extras dintr-o reprezentare $Z = Z(P_r)$ are valoarea $Z = 0,0125$, deci $Z-1 = -0,9875$.

Se dau următoarele presiuni de lucru

$P(\text{atm})$	1	10	20	50	100	200	300
P_r	0,078	0,78	1,56	3,91	7,81	15,63	23,44
$\ln P_r$	-2,55	-0,25	0,45	1,36	2,00	2,75	3,15
$Z-1$	0,005	0,005	0,01	0,026	0,052	0,104	0,156

Rezolvare

Se reprezintă grafic $(Z-1)$ funcție de $\ln P_r$



Valoarea integralei $\int_0^{300} (Z-1) d \ln P = 0,1534$
 și :
 $\ln f = \ln 300 + 0,1534 = 5,8572$
 $f = e^{5,8572} = 349,74$
 $\phi^V = \frac{349,74}{300} = 1,166$

C. Cea de a treia metodă calculează integrala folosind o ecuație particulară de stare.

Exemplu 118

Să se calculeze fugacitatea unui gaz van der Waals.

Rezolvare

Ecuația

$$\ln f = \ln P + \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha' dP \quad \text{cu } \alpha' = V - \frac{RT}{P} \quad \text{se poate scrie}$$

sub forma :

$$RT(\ln f - \ln P) = - \int_0^P \left[\frac{RT}{P} - V \right] dP = \int_0^P V dP - RT \int_0^P \frac{dP}{P}$$

Din ecuația van der Waals :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{și } dP = - \frac{RTV dV}{(V-b)^2} + \frac{2a dV}{V^3}$$

pe care o înlocuim în relația de mai sus.

$$\begin{aligned} RT(\ln f - \ln P) &= \int_{\infty}^V \left[- \frac{RTV}{(V-b)^2} dV + \frac{2a}{V^2} dV \right] - RT \left[\ln P \right]_0^P \\ &= - \int_{\infty}^V \frac{RT(V-b)}{(V-b)^2} dV - \int_{\infty}^V \frac{RTb}{(V-b)^2} dV + \int_{\infty}^V \frac{2a dV}{V^2} - RT \left[\ln P \right]_0^P \\ &= -RT \left[\ln(V-b) \right]_{\infty}^V + \left[\frac{RTb}{V-b} \right]_{\infty}^V - \left[\frac{2a}{V} \right]_{\infty}^V - \left[RT \ln P \right]_0^P \\ &= -RT \ln [P(V-b)]_{\infty}^{V/P} + \left[\frac{RTb}{V-b} \right]_{\infty}^V - \left[\frac{2a}{V} \right]_{\infty}^V \end{aligned}$$

$$\lim_{\substack{P \rightarrow 0 \\ V \rightarrow \infty}} P(V-b) = PV = RT$$

$$RT \ln f - RT \ln P = -RT \ln P(V-b) + RT \ln RT + \frac{R+b}{V-b} - \frac{2a}{V}$$

și

$$RT \ln f = RT \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{R+b}{V-b} - \frac{2a}{V}, \text{ deci}$$

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{R+V}$$

3.10.4. Constante de echilibru pentru reacții în gaze reale

Considerăm o reacție generală de forma :



reacție care are loc într-un sistem de gaze reale.

Condiția generală de echilibru $\Delta\mu_{T,P} = 0$ aplicată în raport cu fugacitățile, ținând seama de corelația potențial chimic-fugacitate se scrie :

$$K_f = \frac{f_1^{\nu_1'} \cdot f_2^{\nu_2'} \dots}{f_1^{\nu_1} \cdot f_2^{\nu_2} \dots} = e^{-4\mu^*/RT} \quad (412)$$

iar

$$K_p = \frac{\bar{p}_1^{\nu_1'} \cdot \bar{p}_2^{\nu_2'} \dots}{\bar{p}_1^{\nu_1} \cdot \bar{p}_2^{\nu_2} \dots} = e^{-\Delta G^0/RT} \quad (413)$$

Stiind corelația între fugacitate și coeficient de fugacitate $f = P \cdot \gamma$ se stabilește că :

$$K_f = K_p \cdot K_\gamma \quad (414)$$

unde K_p este constanta de echilibru exprimată în raport cu presiunile parțiale. Pentru gaze ideale $\gamma_i = 1$ și $K = K_p$.

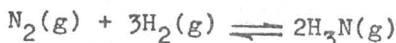
Exemplu 119

Constanta de echilibru a reacției $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ la $450^\circ C$ și 600 atm are valoarea $4,51 \cdot 10^{-5}$. a) Stiind coeficienții de fugacitate ai gazelor pure ca fiind :

$\gamma_{H_2} = 1,2874$, $\gamma_{N_2} = 1,3238$ și $\gamma_{NH_3} = 0,8548$ în atm, să se calculeze cantitatea de NH_3 care se formează în aceste condiții; b) Să se repete calculul pentru gaze ideale.

Rezolvare

Pentru reacția :



$$K_f = \frac{f_{NH_3}^2}{f_{N_2} \cdot f_{H_2}^3} = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} \cdot \frac{\gamma_{NH_3}^2}{\gamma_{N_2} \cdot \gamma_{H_2}^3} = K_p \cdot K_\gamma$$

Dacă considerăm că numai o fracțiune α de moli de N_2 reacționează cu 3 α H_2 pentru a da 2 α fracțiuni de amoniac, atunci compozițiile de echilibru vor fi : $(1-\alpha)$ moli N_2 , $3(1-\alpha)$ moli H_2

și 2α moli NH_3 . Numărul total de moli la echilibru este :
 $1 + \alpha + 3 - 3\alpha + 2 = 4 - 2\alpha = 2(2 - \alpha)$. Presiunile parțiale ale componentelor reacției exprimate în raport cu α sunt :

$$P_{\text{N}_2} = \frac{(1 - \alpha) \cdot 600}{2(2 - \alpha)} \text{ atm} ; P_{\text{H}_2} = \frac{3(1 - \alpha) \cdot 600}{2(2 - \alpha)} \text{ atm} \text{ și } P_{\text{NH}_3} = \frac{2\alpha \cdot 600}{2(2 - \alpha)} \text{ atm}$$

Dacă înlocuim aceste presiuni parțiale, precum și valorile coeficienților de fugacitate în expresia lui K_f care este egală cu $4,516 \cdot 10^{-5}$ se obține o ecuație în α

$$4,516 \cdot 10^{-5} = \frac{4\alpha^2 \cdot 600^2}{4(2 - \alpha)^2} \frac{2(2 - \alpha)}{(1 - \alpha)600} \frac{8(2 - \alpha)^3}{27(1 - \alpha)^3 600^3} \frac{(0,8548)^2}{(1,2874)^3 (1,3238)}$$

$$4,516 \cdot 10^{-5} = \frac{16\alpha^2(2 - \alpha)^2}{27 \cdot 600^2(1 - \alpha)^4} \cdot 0,2587$$

$$438,95 \cdot (1 - \alpha)^4 = 4,1392 \alpha^2(2 - \alpha)^2$$

$$106(1 - \alpha)^4 = \alpha^2(2 - \alpha)^2 \text{ sau } 105\alpha^4 - 420\alpha^3 + 632\alpha^2 - 424\alpha + 106 = 0$$

Prin metoda iterațiilor succesive se găsește o rădăcină reală $\alpha' = 0,7$ care poate fi considerată o soluție reală a problemei pentru că gradul de conversie nu poate fi mai mare ca unitatea.

b) În cazul în care gazele sunt ideale expresia constantei de echilibru nu conține contribuția coeficienților de fugacitate și $K_{id} = K_p$ adică

$$4,516 \cdot 10^{-5} = \frac{\alpha^2(2 - \alpha)^2}{(1 - \alpha)^4} \frac{16}{27 \cdot 600^2} \text{ care prelucrată conduce la ecuația}$$

$$26,434\alpha^4 - 105,7388\alpha^3 + 160,6082\alpha^2 - 109,7388\alpha + 27,4347 = 0$$

a cărei soluție reală este $\alpha' = 0,6$.

3.11. Termodinamica soluțiilor de neelectroliti.

Soluția reprezintă amestecul omogen a două sau mai multe substanțe între care există interacții fizice și chimice.

Asociația moleculelor unui compus sau chiar solvatarea, adică combinarea moleculelor substanței dizolvate și a moleculelor solventului în complecși puternici, care nu conduc la formarea unor molecule uriage speciale, nu alterează noțiunea de omogenitate a soluției.

Soluțiile se clasifică în soluții de electroliți și soluții de neelectroliti. Componentii unei soluții pot fi împărțiți în solvenți și soluți (sau substanță dizolvată).

De obicei solventul se notează cu indicele 1, și este componentul a cărui cantitate este mai mare decât a altor solvenți sau soluți; soluții sunt afectați cu indicele 2, 3...i. Dacă unul din componenții soluției este lichid iar soluții sunt solide sau gaze, lichidul este considerat solvent.

Un alt criteriu de clasificare al soluțiilor ar fi după concentrație (la T și P constante), care reprezintă cantitatea relativă a componentelor soluției. Concentrațiile pot fi exprimate în diverse moduri și în diverse unități, adică în unități de masă, în moli sau unități de volum. (Capitolul 1) Soluțiile pot fi diluate, concentrate sau saturate.

Însă, cel mai riguros criteriu de clasificare al soluțiilor este după forma potențialului chimic.

Soluțiile se clasifică în soluții perfecte sau ideale, soluții ideal diluate și soluții reale.

3.11.1. Soluții perfecte și ideal diluate.

Potențialul chimic al unui component, i , al unei soluții ideale este funcție liniară de logaritmul fracției molare :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i \quad (415)$$

în care $\mu_i^\circ(T, P)$ este potențialul chimic standard al componentului pur, adică valoarea lui μ_i când $x_i \rightarrow 1$. Al doilea termen al ecuației (415) se numește termen de amestecare și este funcție de temperatură și concentrație ; el reprezintă contribuția la amestecare a componentului i .

În figura 23 este reprezentată variația potențialului chimic funcție de $\ln x_i$.

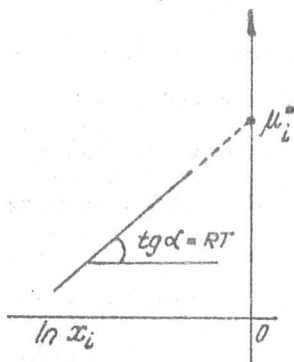


Fig. 23 Variația liniară a lui μ_i cu $\ln x_i$ pentru o soluție perfectă.

Ca și la gaze perfecte, celelalte funcții ale componentului i al unei soluții perfecte se obțin din variația potențialului chimic cu parametrii de stare, adică :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right] = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^\circ}{T} \right) \right]_P, \quad (416)$$

de unde $H_i = H_i^\circ$

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right]_P = \left[\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T} \right]_P + R \ln x_i, \text{ de unde}$$

$$S_i = S_i^\circ - R \ln x_i \quad (417)$$

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right]_T = \left[\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial P} \right]_T, \text{ de unde } V_i = V_i^\circ \quad (418)$$

$$\left[\frac{\partial H_i}{\partial T} \right]_P = \left[\frac{\partial H_i^\circ}{\partial T} \right]_P, \text{ de unde : } C_{P_i} = C_{P_i}^\circ \quad (419)$$

Iar mărimile termodinamice ale soluțiilor sunt :

$$G = \sum_i x_i \mu_i = \sum_i x_i \mu_i^\circ + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (420)$$

$$H = \sum_i x_i H_i = \sum_i x_i H_i^\circ \quad (421)$$

$$S = \sum_i x_i S_i = \sum_i x_i S_i^\circ - R \sum_i x_i \ln x_i \quad (422)$$

$$V = \sum_i x_i V_i = \sum_i x_i V_i^\circ \quad (423)$$

Din aceste ecuații se observă proprietățile caracteristice unei soluții ideale.

a) Soluția ideală se formează fără variație de volum (expansiune sau comprimare), iar volumul total al soluției se calculează aditiv din volumele componentilor puri corespunzător ecuației (423).

b) Formarea unei soluții perfecte nu este însoțită de efect termic și entalpia soluției se calculează aditiv din entalpiile componentilor puri ca în ecuația (424). Această proprietate se numește termoneutralitate.

c) O a treia caracteristică a soluției ideale rezultă din studierea echilibrului de fază lichid-vapori sau solid-vapori; fiecare component al soluției ideale respectă legea Raoult.

O soluție perfectă respectă legea lui Raoult la toate concentrațiile și temperaturile. Legea lui Raoult stabilește că presiunea de vapori a unui component al unei soluții perfecte este egală cu produsul dintre fracția sa molară și presiunea sa de vapori ca lichid pur, la aceeași temperatură.

Această lege rezultă imediat din condiția de echilibru de fază :

$$\mu_i^l = \mu_i^g \quad (424)$$

$$\mu_i^o(T, P) + RT \ln x_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i \quad (425)$$

care la T și P constante conduce la :

$$P_i = \text{ct.} \cdot x_i \quad (426)$$

Deoarece, când $x_i \rightarrow 1$

$$P_i = P_i^o$$

$$P_i = x_i P_i^o \quad (427)$$

care este expresia legii lui Raoult. Legea Raoult se aplică numai soluțiilor lichide. Dacă se particularizează ecuația (427) pentru o soluție binară ideală, se obține o altă formulare a legii Raoult

$$P_1 = P_1^o x_1 = P_1^o (1 - x_2) = P_1^o - x_2 P_1^o \quad (428)$$

din care

$$x_2 = \frac{P_1^o - P_1}{P_1^o} \quad (429)$$

care arată că fracția molară a substanței dizolvate este egală cu scăderea relativă a presiunii de vapori a solventului ; cu alte cuvinte presiunea de vapori a solventului pur se micșorează atunci când se dizolvă un solut. Mărimea este coligativă pentru că depinde de numărul de molecule dizolvate de solut dar nu și de natura acestora.

Exemplu 120

La 20°C presiunea de vapori a etanolului este 44,5 mm Hg. Dacă se dizolvă 15 g dintr-un compus nevolatil în 50 g etanol, presiunea de vapori a acestuia scade la 43,52 mm Hg. Să se calculeze greutatea moleculară a compusului.

Rezolvare

Deoarece soluția este diluată se poate aplica legea Raoult în forma :

$$x_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{(44,50 - 43,52) \text{ mm Hg}}{44,50 \text{ mm Hg}} = 0,022$$

Dar

$$x_2 = \frac{n_2/M_2}{n_1/M_1 + n_2/M_2} = \frac{15/M_2}{500/46 + 15/M_2} = 0,022$$

$$(0,022)(10,87) + (0,022)\left(\frac{15}{M_2}\right) = \frac{15}{M_2} \quad \text{de unde}$$

$$M_2 = \frac{15 \times 0,978}{0,239} = 61,34 \text{ g/mol}$$

Exemplu 121

15 g glucoză se dizolvă în 250 g apă la 20°C. Să se calculeze scăderea presiunii de vapori a apei dacă la 20°C ea este 17,535 mm Hg.

Rezolvare

Deoarece soluția este diluată se aplică legea lui Raoult în forma:

$$x_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \quad \text{din care} \quad P_1^0 - P_1 = P_1^0 \cdot x_2$$

$$x_2 = \frac{n_2/M_2}{n_1/M_1 + n_2/M_2} = \frac{15/180}{250/18 + 15/180} = \frac{0,083}{13,889 + 0,083} = 5,94 \times 10^{-3}$$

$$\text{și } P_1^0 - P_1 = 17,535 \text{ mm Hg} (5,94 \cdot 10^{-3}) = 0,104 \text{ mm Hg.}$$

Relația (429) se poate obține și în raport cu valoarea presiunii totale de deasupra soluției :

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 = P_1^0 - P_1^0 \cdot x_2 + x_2 \cdot P_1^0 = P_1^0 + x_2 (P_2^0 - P_1^0) \quad (430)$$

din care :

$$x_2 = \frac{P - P_1^0}{P_2^0 - P_1^0} \quad (431)$$

Exemplu 122

Să se calculeze compoziția de echilibru a amestecului binar lichid care fierbe la 75°C și $P = 760$ mm Hg dacă presiunile componentilor puri la această temperatură sunt : $P_1^0 = 300$ mm Hg și $P_2^0 = 800$ mm Hg.

Rezolvare

Dacă se aplică legea Raoult în forma ecuației (431) atunci

$$x_2 = \frac{P - P_1^0}{P_2^0 - P_1^0} = \frac{760 - 300}{800 - 300} = 0,92$$

$$x_1 = 0,08 .$$

Funcțiile de amestecare și exces pentru soluțiile ideale se obțin din ecuațiile (420)-(423) în forma :

$$\Delta G_{\text{am}}^{\text{id}} = G - G^0 = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad \text{iar} \quad \Delta G^{\text{E}} = \Delta G_{\text{am}} - \Delta G_{\text{am}}^{\text{id}} = 0 \quad (432)$$

$$\Delta H_{\text{am}}^{\text{id}} = \Delta H^{\text{E}} = 0 \quad (433)$$

$$\Delta S_{\text{am}}^{\text{id}} = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad \text{și} \quad \Delta S^{\text{E}} = \Delta S_{\text{am}} - \Delta S_{\text{am}}^{\text{id}} = 0 \quad (434)$$

$$\Delta V_{\text{am}}^{\text{id}} = \Delta V^{\text{E}} = 0 \quad (435)$$

Ecuațiile de mai sus stabilesc că valorile funcțiilor de exces sunt nule și deci componenții au aceeași comportare în soluție la scară moleculară ca și în starea lor de componenți puri, independent de natura chimică a acestora.

Soluțiile ideale sunt soluții formate din componenți cu forme, dimensiuni și mase moleculare apropiate, din izotopi sau izomeri. Spre exemplu amestecurile de dibrompropan-dibrometan, benzen-toluen, benzen-diclorețan, hexan-octan au comportare de soluție ideală.

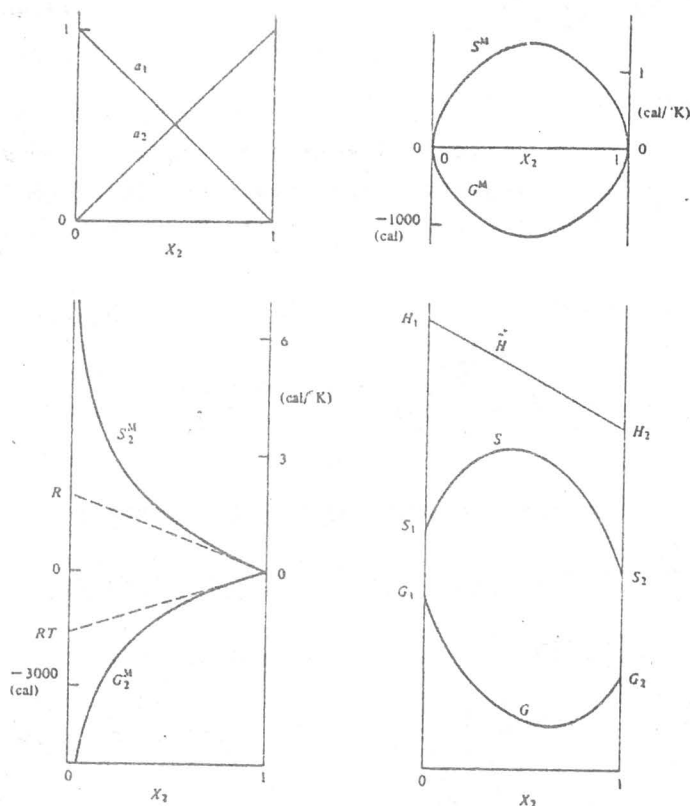


Fig. 24 Dependența de concentrație a proprietăților termodinamice ale unei soluții ideale. (Valorile lui G au fost calculate la $T = 800$ K)

În figura 25 este prezentat cazul soluției ideale dibrompropan-dibrommetan.

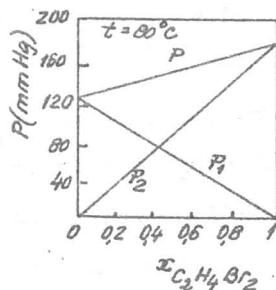


Fig. 25 Presiunea de vapori a soluției ideale dibrompropan-dibrommetan.

Compoziția unui component al unei soluții ideale în fază lichidă și în faza sa de vapori este diferită, adică $y_i \neq x_i$. Este ușor să se găsească o relație de legătură între y_i și x_i , dacă spre exemplu, particularizăm pentru o soluție bicomponentă pentru care scriem :

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{P_2^0 \cdot x_2}{P_1^0 + x_2(P_2^0 - P_1^0)} \quad (436)$$

Exemplu 123

40 g lichid A și 70 g lichid B sunt amestecate și formează o soluție ideală. Să se calculeze compoziția vaporilor dacă $P_A^0 = 200 \text{ mm Hg}$, $P_B^0 = 700 \text{ mm Hg}$, $M_A = 56 \text{ g/mol}$, $M_B = 90 \text{ g/mol}$.

Rezolvare

Se calculează fracțiile molare ale celor doi componenți:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{40 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}}}{\frac{40 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} + \frac{70 \text{ g}}{90 \text{ g/mol}}} = 0,479$$

și $x_B = 0,521$

Pentru calcularea lui y se folosește ecuația (436)

$$y_A = \frac{P_A^0 x_A}{P_B^0(1-x_A) + P_A^0 x_A} = \frac{(200 \text{ mm})(0,479)}{(700 \text{ mm})(0,521) + (200 \text{ mm})(0,479)} = 0,207$$

$$y_B = 1 - 0,207 = 0,793$$

Dacă se împarte numitorul și numărătorul ecuației (436)

cu P_1 se obține :

$$y_2 = \frac{(P_2^0/P_1^0) \cdot x_2}{1 + x_2(\frac{P_2^0}{P_1^0} - 1)} \quad (437)$$

relație care arată că $y_2 = x_2$, pentru toate concentrațiile, dacă și numai dacă presiunile de vaporii ale celor doi componenți, la saturare, sunt egale.

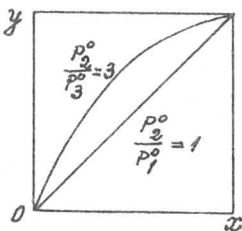


Fig. 26 Compoziția lichidului și vaporilor pentru o soluție ideală

Figura 26 arată schematic relația care poate exista între y și x într-o soluție binară. Această dependență se schimbă puternic cu modificarea temperaturii.

Legea lui Raoult exprimată în forma ecuației (424) sau (429) presupune comportarea ideală a fazei de vaporii în echilibru cu faza lichidă. Dacă presiunea vaporilor saturați este mică,

presupunerea de mai sus este corectă și pe măsura creșterii temperaturii, deviațiile de la legea lui Raoult descresc.

În cazul în care presiunea vaporilor saturați este mare și la temperaturi ridicate, abaterea vaporilor de la comportarea de gaz ideal devine importantă. În aceste condiții pentru vapori nu se mai lucrează cu presiuni parțiale ci cu fugacități, iar legea lui Raoult se poate scrie în forma sa generală :

$$f_1 = f_1^0 \cdot x_1 = f_1^0 (1 - x_2) \quad (438)$$

în care f_1 reprezintă fugacitatea solgentului.

Pentru vaporii solutului (adică a substanței dizolvate) se deduce o ecuație similară în modul următor: se diferențiază ecuația (438) :

$$df_1 = f_1^0 d(1 - x_2) = -f_1^0 dx_2 \quad (439)$$

Dacă se scrie ecuația Gibbs-Duhem în raport cu fugacitățile în forma : $x_1 d \ln f_1 + x_2 d \ln f_2 = 0$ din care :

$$d \ln f_2 = -\frac{1-x_2}{x_2} d \ln f_1 \quad (440)$$

și în care se prelucerează membrul drept în forma :

$$-\frac{1-x_2}{x_2} d \ln f_1 = -\frac{1-x_2}{x_2} \frac{df_1}{f_1} = \frac{1-x_2}{x_2} \frac{f_1^0 dx_2}{f_1^0 (1-x_2)} = \frac{dx_2}{x_2} \quad (441)$$

și deci :

$$d \ln f_2 = \frac{df_2}{f_2} = \frac{dx_2}{x_2} \quad (442)$$

care prin integrare până la o constantă k , conduce la :

$$\ln f_2 = \ln x_2 + \ln k \quad (443)$$

deci :

$$f_2 = k \cdot x_2 \quad (444)$$

Dacă ecuația (438) este adevărată pentru toate concentrațiile atunci și ecuația (444) este adevărată pentru toate concentrațiile

Dacă $x_2 = 1$, $f_2 \rightarrow f_2^0 = k$ și deci

$$f_2 = x_2 \cdot f_2^0 \quad (445)$$

În soluții reale $k \neq f_2^0$.

La presiuni moderate, când presiunile parțiale ale componentelor nu sunt mari și fugacitățile sunt destul de apropiate valoric de presiunile parțiale, ecuația (445) devine :

$$P_2 = k \cdot x_2 \quad (446)$$

ecuație care se numește ecuația Henry și care arată că fugacitatea sau presiunea parțială a vaporilor substanței dizolvate este proporțională cu fracția sa molară în faza condensată, la $T = \text{ct}$ (în cazul soluției de solut nedisociat).

Legea a fost stabilită de Henry în 1803 pentru soluții de gaz în lichid iar constanta k s-a identificat cu constanta Henry $k = -H$ așa că :

$$P_2 = H \cdot x_2 \quad (447)$$

În aceleași condiții de presiune și temperatură solventul respectă ecuația (424) : $P_1 = x_1 P_1^0$; așa că cele două legi permit calcularea presiunilor parțiale ale componentelor unei soluții ideale la presiuni mici.

Diferența între legea Raoult și Henry se vede clar în figura 27, care reprezintă variația fugacității unui solut cu fracția sa molară în soluție.

Dacă solutul formează o soluție ideală cu solventul, fugacitatea solutului este reprezentată de linia întreruptă (asta se întâmplă când $x_2 \rightarrow 1$, deci $x \rightarrow 0$ și în acest caz solutul devine solvent).

Dacă solutul este prezent în cantități mici, adică la $x_2 \rightarrow 0$, el formează cu solventul o soluție ideal diluată și legea Raoult nu mai este respectată de acesta. În acest caz, și în acest domeniu de concentrație, f_2 variază liniar cu x_2 .

Această dependență liniară limită, care reprezintă ilustrarea grafică a legii Henry este ilustrată în figura 27 prin linia punctată.

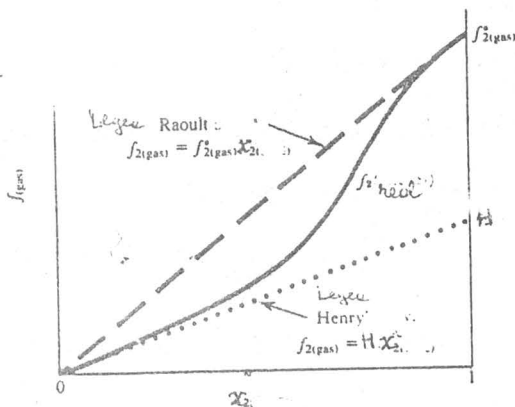


Fig. 27 Deosebirea între legea Henry și legea Raoult.

Dacă o soluție respectă legea Henry, potențialul chimic al solutului se poate scrie

$$\begin{aligned}\mu_2^g &= \mu_2^*(T) + RT \ln f_2 = \mu_2^*(T) + RT \ln H x_2 = \\ &= \mu_2^*(T) + RT \ln H + RT \ln x_2 = \mu_2^\circ + RT \ln x_2\end{aligned}\quad (448)$$

în care μ_2° este potențialul chimic standard al solutului în soluție, la $x_2 = 1$, dacă este respectată legea Henry pe întregul interval de concentrație.

Dacă nu, starea standard este o stare ipotetică de gaz condensat la fracție molară în fază condensată $x_2 = 1$, adică o stare care se obține în punctul de extrapolare a legii Henry la $x_2 = 1$.

Exemplu 124

Să se calculeze raportul între N_2 și O_2 dizolvate în aer la 760 mm Hg considerând că aerul conține 80 % N_2 și 20 % O_2 . Constantele Henry ale N_2 și O_2 sunt $6,51 \cdot 10^7$ respectiv $3,30 \cdot 10^7$ mm Hg.

Rezolvare

Dacă presiunea aerului deasupra apei este 760 mm Hg, atunci presiunile parțiale ale N_2 și O_2 sunt :

$$P_{N_2} = \frac{760 \cdot 80}{100} = 608 \text{ mm Hg}$$

$$P_{O_2} = \frac{760 \cdot 20}{100} = 152 \text{ mm Hg}$$

Dacă se aplică legea Henry $P = H \cdot x_2$, atunci $x = P_2/H$,

deci $x_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{H_{N_2}} = \frac{608}{6,51 \cdot 10^7} = 9,34 \cdot 10^{-6}$

$$x_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{H_{O_2}} = \frac{152}{3,30 \cdot 10^7} = 4,61 \cdot 10^{-6}$$

Proporția relativă a N_2 și O_2 în apă este :

$$\frac{n_{N_2}}{n_{O_2}} = \frac{\frac{9,34 \cdot 10^{-6}}{(9,34 + 4,61) \cdot 10^{-6}}}{\frac{4,61 \cdot 10^{-6}}{(9,34 + 4,61) \cdot 10^{-6}}} = \frac{0,67}{0,33} = \frac{2}{1}$$

Exemplu 125

Să se calculeze solubilitatea metanului în benzen la 25°C dacă presiunea sa parțială este 760 mm Hg și constanta Henry $H = 4,27 \cdot 10^5 \text{ mm Hg}$.

Rezolvare

$$x_2 = \frac{P_{CH_4}}{H} = \frac{760 \text{ mm Hg}}{4,27 \cdot 10^5 \text{ mm Hg}} = 1,78 \cdot 10^{-3}$$

Dacă se ia 1 Kg benzen atunci :

$$1,78 \cdot 10^{-3} = \frac{n_{CH_4}}{n_{CH_4} + \frac{1000}{78}} = \frac{n_{CH_4}}{n_{CH_4} + 12,82} \quad \text{de unde}$$

$$n_{CH_4} = 2,29 \cdot 10^{-2} \text{ molalitate.}$$

Exemplu 126

80 g lichid A cu masă moleculară 120 g/mol sunt dizolvate în 1000 g lichid B de masă moleculară 160 g/mol. Să se calculeze constanta Henry și presiunea de vapori a lichidului A pur, și a lichidului A în soluție, dacă presiunea totală este 475 mm Hg iar presiunea parțială a lui B este 400 mm Hg.

Rezolvare

Numărul de moli de lichid A și B, precum și fracțiile molare sunt:

$$n_A = \frac{80 \text{ g}}{120 \text{ g/mol}} = 0,667 \text{ moli}$$

$$n_B = \frac{1000 \text{ g}}{160 \text{ g/mol}} = 6,250 \text{ moli}$$

$$x_A = \frac{0,667}{0,667+6,25} = 0,096 \quad \text{și} \quad x_B = 0,904$$

Presiunea parțială a componentului B :

$$P_B = P_B^0 \cdot x_B \quad \text{de unde} \quad P_B^0 = \frac{P_B}{x_B} = \frac{400 \text{ mm}}{0,904} = 442,48 \text{ mm}$$

Cum $P = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$ înseamnă că

$$475 = 0,096 \cdot P^0 + 400 \quad \text{de unde}$$

$$P_A^0 = \frac{475-400}{0,096} = 781 \text{ mm}$$

$$P_A = x_A P_A^0 = 781,25 \cdot 0,096 = 75 \text{ mm}$$

Constanta Henry

$$H = \frac{P_A}{x_A} = \frac{75}{0,096} = 781,25 \text{ mm Hg}$$

Funcțiile termodinamice ale soluțiilor ideal diluate sunt diferite de cele ale soluțiilor ideale.

În cazul soluțiilor ideal diluate ecuațiile (445)-(449) sunt respectate numai de solvent. Substanțele dizolvate sunt caracterizate fie de mărimile molare, dacă sunt dizolvate într-o cantitate mare de solvent, fie de mărimile molare parțiale dacă interacțiunile în soluție devin importante.

Pentru solvent funcțiile termodinamice sunt :

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln x_1 \quad (449)$$

$$S_1 = S_1^0 - R \ln x_1 \quad (450)$$

$$H_1 = H_1^0 \quad (451)$$

$$V_1 = V_1^0 \quad (452)$$

Pentru substanțele dizolvate (gaz, lichid sau solid), i, :

$$\mu_i = (\mu_i^* - \mu_i^0) + RT \ln x_i \quad (453)$$

$$S_i = (S_i^* - S_i^0) - R \ln x_i \quad (454)$$

$$H_i = H_i^* - H_i^0 \quad (455)$$

$$v_i = v_i^{\circ} - v_f^{\circ} \quad (456)$$

Funcțiile termodinamice ale sistemului format din solven-
tul 1 și i soluți sunt :

$$G = x_1 \mu_1^{\circ} + \sum_{i=2} x_i (\mu_i^{\circ} - \mu_f^{\circ}) + RT \sum_{i=2} x_i \ln x_i \quad (457)$$

$$S = x_1 S_1^{\circ} + \sum_{i=2} x_i (S_i^{\circ} - S_f^{\circ}) - R \sum_{i=2} x_i \ln x_i \quad (458)$$

$$H = x_1 H_1^{\circ} + \sum_{i=2} x_i (H_i^{\circ} - H_f^{\circ}) \quad (459)$$

și

$$V = x_1 v_1^{\circ} + \sum_{i=2} x_i (v_i^{\circ} - v_f^{\circ}) \quad (460)$$

Așa cum se vede din ecuațiile de mai sus, soluțiile ideal
diluante sunt caracterizate de :

- a) variație de volum la amestecare, care poate fi contracție sau
dilatate
- b) variație de entalpie

Aceste variații sunt foarte mici datorită diferențelor mici
între mărimile standard și mărimile molare.

- c) respectă legea Henry la diluție extremă.

3.11.2. Soluții reale.

Legile Raoult și Henry deduse anterior descriu comportarea
termodinamică a soluțiilor de neelectrolizi dar numai la diluții
infinite.

Dacă trebuie să se cunoască comportarea soluției pe întregul
domeniu de concentrație, atunci expresia potențialului chimic,
care pentru sistem ideal depinde liniar de logaritmul fracției
molare, trebuie corectată pentru comportarea reală.

Astfel potențialul chimic al unui component al soluției
reale este egal cu potențialul chimic al aceluiași component
într-o soluție în care comportarea lui ar fi ideală, la care
se adaugă contribuția pentru comportarea reală (ca și în cazul

gazelor reale) :

$$\mu_i = \mu_i^{\text{id}}(T, P, x_i) + RT \ln \gamma_i^V \quad (461)$$

sau

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^V = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i \quad (462)$$

în care γ_i^V se numește coeficient de activitate și descrie convenabil deviația soluției reale de la legea limită Raoult sau Henry; iar a_i se numește activitatea componentului i și se definește ca fugacitate relativă sau ca produsul între coeficientul de activitate și concentrație, exprimată ca fracție molară :

$$a_i = f_i/f_i^\circ = \gamma_i^V \cdot x_i \quad (463)$$

a_i fiind funcție de T, P și compoziție ($x_1, x_2 \dots x_i$).

Ecuatia (462) definește activitatea unui component al unei soluții împreună cu următoarele condiții limită : pentru solvent

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{a_i}{x_i} = 1 \quad (464)$$

și pentru solut dacă concentrația se exprimă în fracții molare:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{x_i} = 1 \quad (465)$$

Din ecuația (462) se vede că activitatea unui component poate avea orice valoare numerică depinzând însă de starea de referință aleasă. Dar la $x_i \rightarrow 0$, activitatea trebuie să fie egală cu unitatea. În cazul soluțiilor ideale, $\gamma_i^V = 1$ pentru tot domeniul de concentrație și, referința, adică starea standard, este lichidul i pur la T și P a soluției.

În cazul soluțiilor reale se pot utiliza diferite stări de referință sau standard, care trebuie să însoțească întotdeauna valorile coeficienților de activitate și ale activităților.

Se definește drept stare de referință a unui component al unui sistem real starea sistemului pentru care coeficientul de activitate al componentului este egal cu unitatea. Se definește starea standard a unui component al sistemului real drept starea sistemului pentru care activitatea componentului este egală cu

unitatea sau este definită în așa fel încât să fie egală cu unitatea.

a) pentru substanțele pure, deci sistemele monocomponente, starea standard este lichidul sau solidul pur la $P = 1$ atm și la orice temperatură. Corespunzător acestei convenții, activitatea oricărui solid sau lichid pur la 1 atm este egală cu unitatea la orice temperatură;

b) pentru solventul din soluție, starea standard este solventul pur la aceeași temperatură și presiune ca a soluției, așa cum s-a specificat mai sus, adică :

$$f_1^*(x_1 = 1) = f_1^0 \quad (466)$$

$$\text{așa că } a_1 = f_1/f_1^0 = f_1^*/f_1^0 = f_1^0/f_1^0 = 1$$

(Aici activitatea se definește ca fugacitate relativă)

Deci activitatea solventului pur este egală cu unitatea, în timp ce activitatea solventului într-o soluție este întotdeauna mai mică decât unitatea la orice concentrație finită.

Valoarea coeficientului de activitate va fi mai mare decât unitatea pentru solventul care manifestă abateri pozitive de la legea Raoult și mai mic decât unitatea pentru solventul care se abate negativ de la legea Raoult.

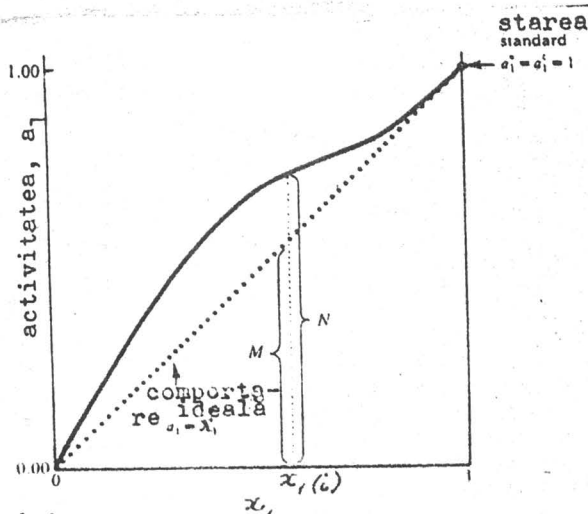


Fig. 28 Activitatea și starea standard pentru solvent

În figura 28, coeficientul de activitate a_1/x_1 la orice concentrație a acestuia, x_1 , este dat de raportul N/M . Curba continuă din figură reprezintă variația coeficientului de activitate al solventului în soluție, în timp ce linia punctată reprezintă comportarea solventului în soluție ideală.

Deci, în general, în soluție reală

$$\gamma_1' = a_1/x_1 \neq 1 \quad (467)$$

Deoarece solventul, la limita diluției, respectă legea Raoult

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{a_1}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_1' = 1 \quad (468)$$

Coeficientul de activitate al solventului într-o soluție ideală la toate concentrațiile este egal cu unitatea

$$\gamma_1' = \frac{a_1}{x_1} = \frac{x_1}{x_1} = 1 \quad (469)$$

Așa că starea de referință a solventului într-o soluție reală este solventul în soluție ideală, iar coeficientul de activitate măsoară deviațiile de la idealitate.

c) Pentru solutul din soluția reală pot exista două posibilități de stabilire a stării standard.

c₁) În cazul în care componentii soluției sunt perfect miscibili se folosește așa numita convenție simetrică. Conform acestei convenții starea standard pentru solut este solutul pur la T și P a soluției, deci nu se face distincție între solvent și soluți, adică

$$\lim_{x_2 \rightarrow 1} \frac{a_2}{x_2} = 1 \quad \text{adică} \quad \lim_{x_2 \rightarrow 1} \gamma_2' = 1 \quad (470)$$

$$\text{împreună cu} \quad \lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_1' = 1 \quad (471)$$

Această stare standard necesită informații experimentale despre solut în aceeași stare fizică ca și soluția, sau date experimentale despre soluție la concentrație suficient de mare a solutului astfel ca legea Raoult să funcționeze și să fie utilizată prin extrapolare pentru a obține a_2 la $x_2 = 1$. Astfel de informa-

ții nu sunt disponibile pentru cei mai mulți soluți.

Figura 29 indică variația solutului cu fracția sa molară, când starea standard este solutul pur la T și P a soluției.

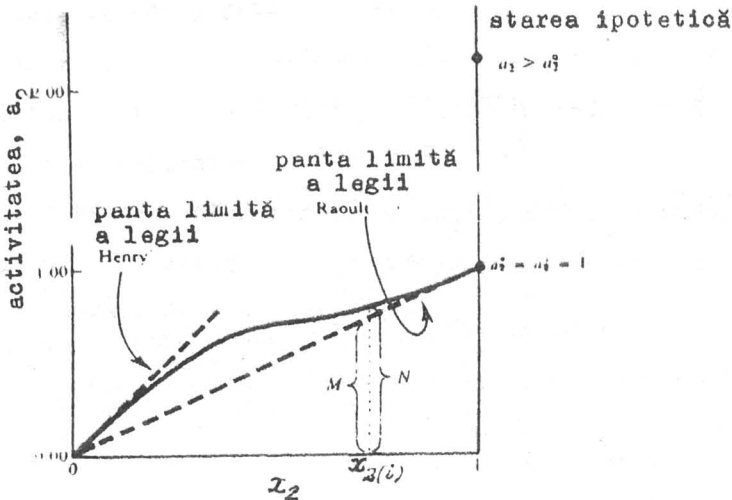


Fig. 29 Activitatea și coeficientul de activitate dacă solutul pur este ales ca stare standard.

Valoarea coeficientului de activitate la o fracție molară $x_2(1)$ este raportul N/M și după cum se vede din figură este mai mare decât unitatea. Dacă deviația de la legea Raoult ar fi negativă curba continuă ar fi sub linia punctată și coeficientul de activitate al solutului ar fi mai mic decât unitatea.

α_2) În cazul în care componenții soluției au solubilitate limitată se folosește convenția asimetrică scrisă în forma :

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{a_2}{x_2} = 1 \quad (472)$$

$$\text{împreună cu } \lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{a_1}{x_1} = 1 \quad (473)$$

Iar starea standard, în cazul în care concentrația este exprimată în fracții molare, este o stare ipotetică a solutului obținută prin extrapolarea liniei legii Henry la fracție molară a solutului egală cu unitatea : $x_2 = 1$

Acest lucru este bine ilustrat de figura 30.

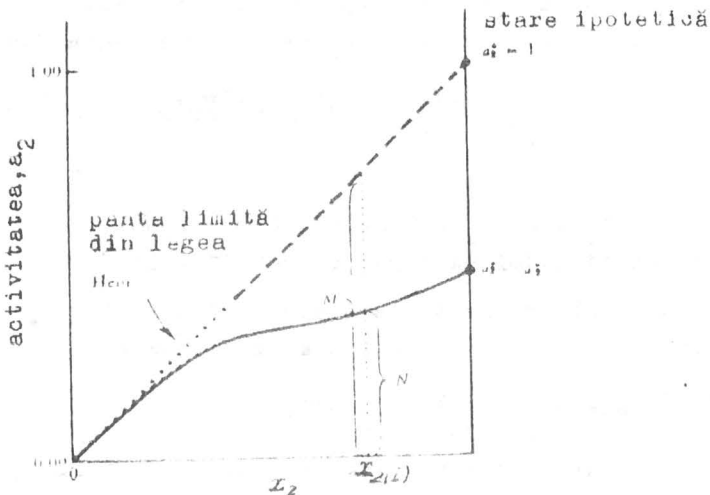


Fig. 30 Activitatea și coeficientul de activitate când starea standard este starea ipotetică obținută prin extrapolarea legii Henry.

Așa cum se vede din figura 30, atunci când starea standard este cea obținută prin extrapolarea legii Henry, coeficienții de activitate ai solutului (N/M) sunt mai mici decât unitatea.

Dar ceea ce trebuie să se rețină este că deși valorile coeficienților de activitate și ale activităților sunt diferite depinzând de starea standard aleasă variațiile de energie liberă Gibbs precum și alte mărimi termodinamice rămân neschimbate, nedepinzând de alegerea stării standard.

Exemplu 127

Să se calculeze coeficientul de activitate și activitatea Br_2 în soluție de CCl_4 la concentrația $x_2 = 0,013$ și la 25°C , folosind diferitele standarde posibile și datele experimentale din tabel.

x_{Br_2}	0,00394	0,00599	0,013	0,025
P_{Br_2} (mm Hg)	1,52	2,39	5,43	10,27
$P_{\text{Br}_2}^\circ = 213$				

Rezolvare

I. Dacă se folosește convenția simetrică, starea standard a bromului este bromul lichid pur la temperatura soluției.

a) În acest caz activitatea Br_2 este (după legea Raoult)

$$a_2 = \frac{P_2}{P_2^0} = \frac{5,43}{213} = 0,0255 = \gamma_2 x_2$$

de unde

$$\gamma_2 = a_2 / x_2 = 0,0255 / 0,013 = 1,96$$

(Dacă lichidul este pur atunci $\gamma_2 = 1$)

b) Dacă s-ar alege drept stare standard bromul gaz (standard neconvențional) la $P = 1 \text{ atm}$ s-ar obține :

$$a_2 = \frac{P_2}{760} = \frac{5,43}{760} = 0,00714$$

c) Dacă s-ar alege drept stare standard bromul gaz la $P = 1 \text{ mmHg}$ (neconvențional) atunci :

$$a_2 = \frac{5,43}{1} = 5,43$$

II. În convenția nesimetrică, starea standard corespunde soluției infinit diluate de Br_2 în CCl_4 , pentru care se aplică legea

Henry : $P_2 = H_2 \cdot x_2$

Datele din tabel permit calcularea constantei H_2 .

$H_2 = P_2 / x_2$, adică

x_{Br_2}	0,00394	0,00599	0,013	0,025
$P_{\text{Br}_2} / x_{\text{Br}_2}$ (mm Hg)	386	399	418	411

Se obține o valoare medie : $H_2 = 403 \text{ mmHg}$ (de obicei valoarea se obține prin extrapolare)

Așa că activitatea Br_2 este :

$$a_2 = \frac{P_2}{H_2} = \frac{5,43}{403} = 0,0134$$

iar

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = \frac{0,0134}{0,013} = 1,03 \approx 1,00$$

Deci comportarea este ideală pentru că soluția este foarte diluată.

Tinând seama de ecuația (462) conform căreia $\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i$ și de variația potențialului chimic cu parametrii de

stare T și P, funcțiile termodinamice molare parțiale pentru un component al unei soluții reale sunt :

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^\circ - R \ln x_i - R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (474)$$

$$\bar{V}_i = \bar{V}_i^\circ + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (475)$$

$$\bar{H}_i = \bar{H}_i^\circ - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (476)$$

$$\bar{C}_{P_i} = \bar{C}_{P_i}^\circ - 2RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} - RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial T^2} \right)_{P, x_i} \quad (477)$$

Funcțiile de amestecare pentru componenți și soluție sunt :

$$\mu_{1am} = RT \ln x_1 + R \ln \gamma_1 \text{ iar } G_{am} = RT \sum_i (x_i \ln x_i + x_i \ln \gamma_i) \quad (478)$$

$$S_{1am} = -R \ln x_1 - R \ln \gamma_1 - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{P, x_i} \text{ iar}$$

$$\Delta S_{am} = -R \sum_i x_i \ln x_i - R \sum_i x_i \ln \gamma_i - RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (479)$$

$$V_{1am} = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} \right)_{T, x_i} \text{ și } \Delta V_{am} = RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} \quad (480)$$

$$H_{1am} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{P, x_i} \text{ și } \Delta H_{am} = -RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (481)$$

$$C_{P_{1am}} = -2RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{P, x_i} - RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_1}{\partial T^2} \right)_{P, x_i} \text{ și}$$

$$\Delta C_{P_{am}} = -RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} - RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial T^2} \right)_{P, x_i} \quad (482)$$

Aprecierea abaterii comportării soluțiilor reale de la comportarea ideală se face prin activități și prin funcțiile de exces, care reprezintă diferența între funcția de amestecare în sistem real și funcția de amestecare în sistem ideal. Aceste funcții de exces au următoarele expresii :

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \text{ și pe întregul sistem } G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (483)$$

$$S_i^E = -R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \text{ și } S^E = -R \sum_i x_i \ln \gamma_i - RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (484)$$

$$V_i^E = V_{i,am} \quad ; \quad V^E = \Delta V_{am} \quad (485)$$

$$H_i^E = H_{i,am} \quad ; \quad H^E = \Delta H_{am} \quad (486)$$

$$C_{P_i}^E = C_{P_{i,am}} \quad ; \quad C_P^E = \Delta C_{P_{am}} \quad (487)$$

Din ecuațiile (478)-(484) se pot extrage următoarele relații în raport cu coeficientul de activitate, relații care sunt utilizate pentru aprecierea valorii acestuia.

Tabel 14 Relații ale coeficientului de activitate

1.	$\gamma_i = f_i/x_i \cdot f_i^0 = a_i/x_i$
2.	$RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i^E = \bar{G}_i - (G_i + RT \ln x_i)$
3.	$RT \ln \gamma_i x_i = \bar{G}_i - G_i$
4.	$RT \sum_i x_i \ln \gamma_i = G^E = G - G^{id} = G - \sum_i x_i (G_i + RT \ln x_i)$
5.	$RT \sum_i x_i \ln \gamma_i x_i = G - \sum_i x_i G_i$
6.	$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P, x_i} = -\frac{\bar{H}_i - H_i}{RT^2} = -\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2}$
7.	$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T, x_i} = \frac{\bar{V}_i - V_i}{RT} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT}$
8.	$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_k}\right)_{T, P} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial x_k}\right) = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{\partial \bar{V}_i^E}{\partial x_k}\right) dP$
9.	$d \ln \gamma_i = -\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} dT + \frac{\bar{V}_i^E}{RT} dP$
10.	Ecuția Gibbs-Duhem : $\sum_i x_i d \ln \gamma_i = -\frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP$
11.	Ecuția Gibbs-Duhem la T și P ct.: $\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0$
12.	Pentru un sistem binar : $\ln \gamma_2 = \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{x_1}{1-x_1} d \ln \gamma_1$

3.11.3. Metode de determinare și calculare a activității și coeficientului de activitate în soluții de neelectroliti.

Pentru determinarea experimentală a coeficientului de activitate se folosesc următoarele metode : măsurători de presiuni de vapori, măsurători de presiune osmotică, efectul ebulioscopic de creștere a temperaturii de fierbere a soluției, efectul crioscopic de scădere a punctului de congelare a soluției, scăderea presiunii de vapori (legea Raoult); toate aceste mărimi sunt mărimi coligative .

Modelele de calcul folosesc ecuația Gibbs-Duhem sau diferite modele pentru exprimarea entalpiei libere de exces a soluției funcție de concentrație, ca de exemplu : modelul soluțiilor dezordonate (ecuațiile Van Laar, Margules, Redlich-Kister, Wohl) modelul concentrației locale (ecuațiile Wilson, NRTL) sau metoda contribuțiilor de grup (ecuațiile UNIFAC, ASOG).

3.11.3.1. Determinarea activității din măsurători de presiuni de vapori.

Această metodă se utilizează atunci când substanțele care formează soluția sunt volatile și presiunea lor de vapori poate fi măsurată experimental.

Activitatea se poate defini și ca fugacitate relativă, adică:

$$a_1 = f_1/f_1^0 \quad (488)$$

Pentru solvent $a_1 = f_1/f_1^0$; dacă presiunea este mică fugacitatea se poate înlocui cu presiunea și deci

$$a_1 = P_1/P_1^0 \quad (489)$$

Pentru solut $a_2 = f_2/f_2^0$; dacă există date experimentale pentru întregul interval de concentrație și vaporii se comportă

ideal, $f_2^o = P_2^o$, starea standard este presiunea de vapori a solu-
tului pur la aceeași presiune și temperatură cu a soluției ; sau
starea standard, dacă există date în domeniul diluției externe,
este o stare ipotetică la $x_2 = 1$, obținută din legea Henry.

Exemplu 128

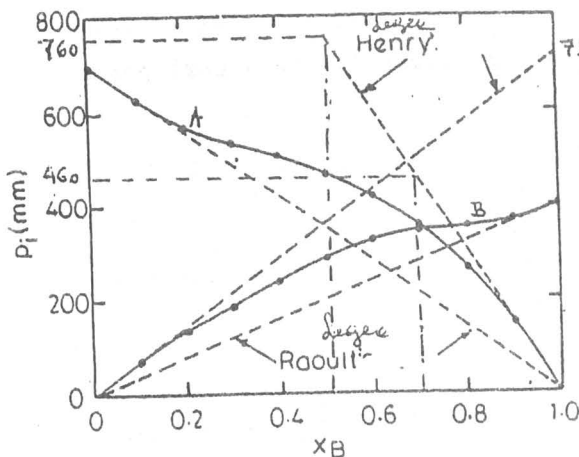
Se dau presiunile parțiale de vapori ale componentilor A și B ale unei soluții reale.

x_B	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
P_A (mm)	700	630	572,5	540	505	470	420	352,5	260	145	-
P_B (mm)	0	725	140	190	240	285	325,5	345	355	370	460

- Să se reprezinte grafic presiunile parțiale ale lui A și B și să se arate dacă au deviații negative sau pozitive de la legea Raoult.
- Să se calculeze constantele Henry pentru A și B.
- Să se calculeze coeficientul de activitate a lui B la $x_B = 0,8$ considerând drept stare standard : 1) componentul pur B, 2) starea standard ipotetică dată de legea Henry extrapolată la fracție molară $x_B = 1$, presupunând că vaporii se comportă ideal.
- Să se calculeze coeficientul de activitate a lui A la $x_A = 0,8$ considerând că A este solvent.

Rezolvare

- Din reprezentarea grafică se observă că amândoi componentii prezintă deviații pozitive de la legea Raoult.



- Legea Henry arată că:

$$P_i = H_i \cdot x_i$$

Pentru componentul B, dacă se extrapolează comportarea liniară la diluție infinită pentru $x_B = 1$ se găsește din grafic $H_B = 720$ mm ; deci $P_B = 720 \cdot 1 = 720$ mm.

Pentru componentul A, tot din reprezentarea grafică

$$H_A = \frac{P_{A(2)} - P_{A(1)}}{x_{A(2)} - x_{A(1)}} = \frac{760,5 - 460}{0,5 - 0,3} = \frac{300,5}{0,2} = 1502,5 \text{ mm}$$

c) (1)

$$a_B = \frac{P_B}{P_B^0} = \frac{355 \text{ mm}}{400 \text{ mm}} = 0,8875 \quad \text{și} \quad f_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0,8875}{0,8} = 1,109$$

(2) Presiunea parțială a stării ipotetice la $x_2 = 1$ este 720 mm ; prin urmare

$$a_B = \frac{355 \text{ mm}}{720 \text{ mm}} = 0,493 \quad \text{și}$$

$$f_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0,493}{0,8} = 0,616$$

d) Considerând lichidul A ca solvent, starea standard este lichidul pur la aceeași temperatură și presiune ca și soluția :

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^0} = \frac{572,5 \text{ mm}}{700 \text{ mm}} = 0,818$$

$$f_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0,818}{0,8} = 1,022$$

O observație importantă care este pusă în evidență în acest exemplu este că termodinamica impune următoarea condiție : ambii componenți ai soluției prezintă același semn de abatere de la legea Raoult și Henry, adică sau pozitivă sau negativă. Acest lucru se poate pune ușor în evidență dacă se scrie ecuația Gibbs-Duhem pentru un sistem binar în raport cu potențialele chimice și anume :

$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ cum $\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i$ înseamnă că
 $x_1 d \ln P_1 + x_2 d \ln P_2 = 0$ și dacă se împarte cu dx_1 se obțin

$$x_1 \frac{d \ln P_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln P_2}{dx_1} = 0 ; \text{ dar cum } dx_1 = -dx_2 \text{ rezultă}$$

$$x_1 \frac{d \ln P_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln P_2}{dx_2} \quad \text{sau}$$

$$\frac{d \ln P_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln P_2}{d \ln x_2}$$

care arată că cele două curbe ale presiunii de vapori au concavitate identică.

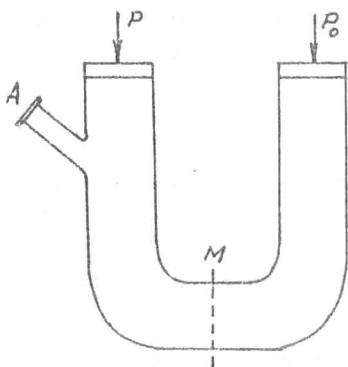
3.11.3.2. Determinarea coeficientului de activitate din măsurători de presiune osmotică.

Aşa cum se va stabili la demonstrarea legii fazelor a lui Gibbs (capitolul următor), fazele unui sistem, la echilibru, trebuie să se găsească la aceeaşi temperatură şi presiune.

Această cerinţă esenţială nu se aplică chiar în toate cazurile de echilibru şi, în particular, nu se aplică în cazul în care fazele sistemului sunt separate prin membrane rigide.

Dacă membrana este permeabilă în raport cu un component al sistemului, van't Hoff a demonstrat că presiunile celor două faze separate de membrană sunt diferite la echilibru, la temperatură

constantă. Pentru a se calcula această diferenţă de presiune se consideră aparatul din figura 31.



În acest aparat schematic, două porțiuni ale aceluiaşi solvent sunt separate prin membrana M, care este permeabilă în raport cu acest solvent. Nivelele lichidului sunt egale în

Fig. 31 Aparat pentru măsurarea presiunii osmotice.

cele două tuburi ; presiunile P şi P_0 la echilibru, sunt egale ; deci şi

potenţialele standard sunt egale, pentru că termenii de amestecare dispar din cauză că $x_1 = 1$, adică

$$\mu_1(\text{stânga}) = \mu_1^*(\text{dreapta}) \quad (490)$$

Dacă prin braţul lateral, A, al aparatului se introduce un solut, în raport cu care membrana M este impermeabilă şi acesta este distribuit uniform în tubul din stânga, se observă următorul fenomen : solventul trece prin membrană din tubul din dreapta în tubul din stânga pentru că

$$\mu_1(\text{stânga}) < \mu_1^*(\text{dreapta}) \quad (491)$$

adică potențialul chimic al solventului pur este întotdeauna mai mare decât al solventului în soluție. Mișcarea solventului poate fi preântâmpinată și echilibrul restabilit dacă se aplică în brațul stâng o presiune P suficient de mare (oricum mai mare ca P^0 (pentru care, la echilibru, se poate scrie :

$$\mu_1(\text{stânga}) = \mu_1^*(\text{dreapta}) \quad (492)$$

$$\text{și} \quad d\mu_1(\text{stânga}) = d\mu_1^*(\text{dreapta}) = 0 \quad (493)$$

deoarece $\mu_1^*(\text{dreapta})$ nu este afectat nici de introducerea de solut și nici de creșterea presiunii din tubul stâng.

Deoarece μ_1 este funcție de presiunea P , și de fracția molară a solutului, x_2 , se poate scrie :

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T, x_2} dP + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_2}\right)_{T, P} d \ln x_2 = 0 \quad (494.)$$

Ecuatia Gibbs-Duhem scrisă în raport cu potențialele chimice în forma $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ conduce la :

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mu_2}\right)_{T, P} = - \frac{x_2}{x_1} \quad (495)$$

Prin aplicarea regulii derivării se poate scrie :

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_2}\right)_{T, P} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mu_2}\right)_{T, P} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln x_2}\right)_{T, P} = - \frac{x_2}{x_1} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln x_2}\right)_{T, P} \quad (496)$$

$$\text{In același timp } \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T, x_2} = \left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_1 \quad (497)$$

Dacă se înlocuiesc ecuațiile (496) și (497) în ecuația (494) se obține

$$\bar{V}_1 dP - \frac{x_2}{x_1} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln x_2}\right) \frac{dx_2}{x_2} = 0 \quad (498)$$

Din ecuația $\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2$; $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln x_2}\right)_{T, P} = RT$ și valoarea o înlocuim în ecuația (505) :

$$\bar{V}_1 dP - \frac{RT}{x_1} dx_2 = 0 \quad (499)$$

sau

$$\left(\frac{dP}{dx_2}\right)_T = \frac{RT}{x_1 \bar{V}_1} \quad (500)$$

Deoarece legea Henry este aplicabilă numai pentru soluții foarte diluate putem scrie ecuația (500) ca o ecuație limită :

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_T = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{RT}{x_1 V_1} = \frac{RT}{V_1^0} \quad (501)$$

din care

$$dP = \frac{RT}{V_1^0} dx_2 \quad (502)$$

Dacă se presupune că V_1^0 este independent de presiune în domeniul în care este valabilă ecuația (502) se poate integra ecuația de mai sus și se obține :

$$\int_{P^0}^P dP = \frac{RT}{V_1^0} \int_{x_2=0}^{x_2} dx_2 \quad (503)$$

adică

$$\pi = P - P^0 = \frac{RT}{V_1^0} \cdot x_2 \quad (504)$$

Diferența $P - P_0 = \pi$ se numește presiune osmotică și este presiunea externă care trebuie aplicată pentru a opri curgerea solventului pur în soluție prin membrana permeabilă pentru solvent.

Pentru că soluția este diluată : $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$ așa că

$$\pi = \frac{RT}{V_1^0} \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{V_1} \cdot RT = C_2 RT \quad (505)$$

în care V_1 este volumul total al solventului ; C_2 este concentrația molară pentru că în soluția diluată $V_{sol} \approx V_1$.

Aceasta este legea limită van't Hoff a presiunii osmotice.

În același timp

$$\pi = \frac{m_2}{M_2} \frac{RT}{V_1} = \frac{W_2}{M_2} \cdot RT \quad (506)$$

în care W_2 este concentrația masică exprimată ca masa pe unitatea de volum și M_2 este masa moleculară a solutului.

Ecuația (506) permite determinarea maselor moleculare a polimerilor cu masa moleculară mare și a moleculelor biologice dacă se cunosc valori experimentale ale presiunii osmotice.

Exemplu 129

O soluție este formată prin dizolvarea a 5 g de polimer, de masă moleculară 50 kg/mol, în 1 dm³ apă. Să se calculeze denivelarea apei la formarea soluției (adică variația de presiune) dacă densitatea soluției formate este 0,96 kg/dm³.

Rezolvare

Presiunea osmotică care se exercită asupra soluției este :

$$\begin{aligned}\Pi = CRT &= \left(\frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ Kg}}{50 \text{ kg/mol}} \right) \left(\frac{0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K} \times (300 \text{ K})}{1 \text{ dm}^2} \right) \\ &= 2,463 \cdot 10^{-3} \text{ atm} = 1,872 \text{ mm Hg}\end{aligned}$$

Folosind relația :

$$\frac{h_{\text{sol}}}{h_{\text{Hg}}} = \frac{d_{\text{Hg}}}{d_{\text{sol}}} \text{ se obține } h_{\text{sol}} = \frac{13,6 \text{ Kg/dm}^3}{0,96 \text{ Kg/dm}^3} (1,872 \text{ mm}) = 26,52 \text{ mm}$$

Ecuția (492) se mai poate prelucra în felul următor :

$$\mu_1(\text{stânga}) = \mu_1^0 + \int_{P^0}^P \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right) dP + RT \ln x_1 = \mu_1^*(\text{dreapta}) \quad (507)$$

Dacă considerăm că standardul este solventul pur pentru solventul din ambele tuburi atunci potențialele chimice standard μ_1^0 se reduc. Dacă în plus considerăm că volumul molar parțial, $\bar{V}_1$, este independent de presiune în intervalul $P-P^0$, la $T = \text{ct}$ (adică considerăm solventul incompresibil), atunci

$$\bar{V}_1(P-P^0) + RT \ln x_1 = 0 \quad \text{sau} \quad \bar{V}_1 \Pi = -RT \ln x_1 \quad (508)$$

În cazul în care solventul este considerat compresibil și volumul său molar parțial, $\bar{V}_1$, se exprimă în funcție de presiune printr-o funcție analitică de forma :

$$\bar{V}_1(P) = \bar{V}_1(P^0) [1 - \beta(P-P^0) + \dots] \quad (509)$$

în care coeficientul de compresibilitate izotermă parțial molar

$$\beta_{T,1} = -\frac{1}{\bar{V}_1} \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (510)$$

atunci ecuația (508) se corectează pentru această comportare.

Dacă soluția crește în urma dizolvării solutului are comportare ideală, atunci ecuația (508) se scrie, ținând seama de ecuația Raoult, în forma :

$$\bar{V}_1 \pi = -RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (511)$$

sau în cazul în care soluția este reală

$$\bar{V}_1 \pi = -RT \ln a_1 = -RT \ln f_1/f_1^0 \quad (512)$$

Ecuatia (512) permite calcularea activității și a coeficientului de activitate dacă se scrie în forma :

$$\ln a_1 = \ln \gamma_1 x_1 = -\frac{1}{RT} \int_{p^0}^p \bar{V}_1 dp \quad (513)$$

În cazul în care pentru solventul din soluția reală se introduce expresia potențialului chimic amplificată cu un coeficient g , numit coeficient osmotic se obține

$$\bar{V}_1 \pi = -g RT \ln x_1 = g RT \ln (1-x_2) \quad (514)$$

în care $g = \frac{\pi_{\text{real}}}{\pi_{\text{ideal}}}$. "g" permite interpretarea abaterilor de la idealitate prin valorile diferite de unitate ale acestuia.

Exemplu 130

15 g de glucoză se dizolvă în 250 g apă la 20°C. Presiunea de vapori a apei la 20°C este 17,535 mm Hg iar densitatea sa este 0,998 Kg/dm³. Să se calculeze presiunea osmotică a soluției dacă presiunea solventului în soluție este 16,075 mm-Hg.

Rezolvare

$$\bar{V}_{H_2O} = \frac{(18 \text{ g/mol})(10^{-3} \text{ Kg/g})}{0,998 \text{ Kg/dm}^3} = 18,04 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol}$$

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_{H_2O}} \ln \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{(0,082 \text{ l atm/K mol})(293 \text{ K})}{(18,04 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol})} \ln \frac{17,535}{16,075}$$

$$= 115 \text{ atm.}$$

3.11.3.3. Calcularea activității și coeficientului de activitate prin integrarea relației Gibbs-Duhem.

Metoda se aplică numai atunci când se cunoaște activitatea sau coeficientul de activitate al unui component al soluției.

Atfel :

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (515)$$

din care :

$$\ln \frac{a_1}{x_1} = - \int_0^{x_2/x_1} \frac{x_2}{x_1} d \lg \frac{a_2}{x_2} \quad (516)$$

Dacă se cunoaște dependența grafică a lui a_2/x_2 funcție de x_2/x_1 integrala înseamnă aria de sub curba acestei dependențe.

Exemplu 131

Activitatea solutului B funcție de x_2 este dată în tabelul

x_2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
a_2	0,18	0,35	0,45	0,6	0,713	0,814	0,863	0,888

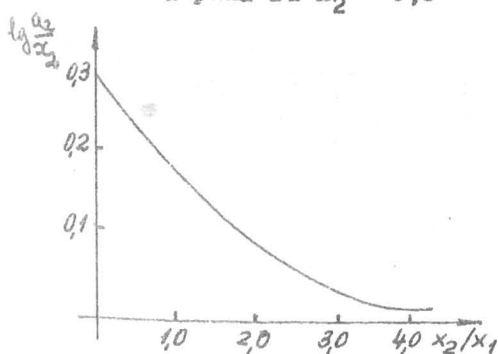
Să se calculeze coeficientul de activitate al solventului A la $x_2 = 0,8$.

Rezolvare

Se completează tabelul calculând a_2/x_2 , $\lg a_2/x_2$ și x_2/x_1

x_2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
a_2/x_2	1,8	1,75	1,5	1,5	1,426	1,357	1,233	1,11
$\lg(a_2/x_2)$	0,255	0,243	0,176	0,176	0,154	0,132	0,091	0,045
x_2/x_1	0,111	0,25	0,429	0,667	1,0	1,5	2,33	4,0

Se reprezintă grafic $\lg(a_2/x_2)$ funcție de x_2/x_1 și se calculează aria de sub curbă până la $x_2 = 0,8$



Aria este -0,475

Din ecuația (491) se găsește
că :

$\lg a_1/x_1 = -0,475$ din care

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = 0,335 \quad \text{și}$$

$$a_1 = 0,335 \times 0,2 = 0,067$$

Să presupunem că activitatea componentului 1, a_1 , a fost măsurată în întregul interval de concentrație.

Din ecuația Gibbs-Duhem scrisă în raport cu potențialele chimice:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (517)$$

se scrie ecuația Gibbs-Duhem în raport cu activitățile

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad (518)$$

pentru că $\mu_1 = \mu_1^\circ(T, P) + RT \ln a_1$. Din ecuația (518) se extrage $d \ln a_2$.

Dacă se integrează această ecuație se obține :

$$\int_{x_1=1}^{x_2} d \ln a_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} \ln a_1 \quad (519)$$

$$\ln a_2 - (\ln a_2)_{x_2=1} = - \int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \ln a_1 \quad (520)$$

Dacă starea de referință este aleasă în raport cu legea Raoult

$$\ln a_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \ln a_1 \quad (521)$$

Această integrală prezintă anumite dificultăți. Spre exemplificare, dacă reprezentăm x_1/x_2 funcție de $-\ln a_1$ curba rezultantă ar avea două extremități asimptotice :

$-\ln a_1 = \infty$ pentru $x_1/x_2 = 0$ și $x_1/x_2 \rightarrow \infty$ pentru $-\ln a_1 = 0$

ca în figura 32 și face imposibilă măsurarea ariei hașurate cu precizie pentru a găsi valoarea lui $\ln a_2$.

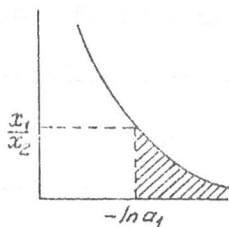


Fig. 32 Integrarea ecuației Gibbs-Duhem în forma $\ln a_2 = \int \frac{x_1}{x_2} d \ln a_1$. Aria hașurată măsoară valoarea lui $\ln a_2$ la x_2 .

Din această cauză se rescrie ecuația

Gibbs-Duhem în forma ecuației (515)

$x_1 d \ln v_1 + x_2 d \ln v_2$ din care :

$$\ln v_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \ln v_1 \quad (522)$$

Dacă se reprezintă x_1/x_2 funcție de $-\ln v_1$, curba rezultantă are o

singura ramură asimptotică pentru $x_2 = 0$ când $x_1/x_2 \rightarrow \infty$ și $-\ln \gamma_1 = 0$, ca în figura 33.

Dar se poate înlătura și această ultimă dificultate în felul următor. Se dezvoltă în serie Taylor $\ln \gamma_1$ în raport cu x_2 în jurul punctului de diluție infinită

$$\ln \gamma_1 = (\ln \gamma_1)_{x_2 \rightarrow 0} + \left(\frac{d \ln \gamma_1}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} x_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \ln \gamma_1}{dx_2^2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} x_2^2 + \dots \quad (523)$$

În această dezvoltare $(\ln \gamma_1)_{x_2 \rightarrow 0} = 0$ din cauza stării standard de tip Raoult corespunzător căreia $\gamma_1 = 1$ la $x_1 = 1$. Mai mult $(d \ln \gamma_1 / dx_2)_{x_2 \rightarrow 0} = 0$ din același motiv.

[Faptul că un component ascultă legea Raoult înseamnă că panta curbei activității solventului la $x_1 = 1$ este 1 ; acest lucru transpus matematic înseamnă $(d\gamma_1/dx_1)_{x_1 \rightarrow 1} = 1$ ceea ce poate fi scris :

$$\frac{d(\gamma_1 x_1)}{dx_1} = (\gamma_1 + x_1 \frac{d\gamma_1}{dx_1})_{x_1 \rightarrow 1} = 1 \text{ și deoarece } (\gamma_1)_{x_1 \rightarrow 1} = 1$$

înseamnă că $(d\gamma_1/dx_1)_{x_1 \rightarrow 1} = 0$ sau

$$[(d \ln \gamma_1 / dx_1)_{x_1 \rightarrow 1} = 0 \text{ sau } (d \ln \gamma_1 / dx_2)_{x_1 \rightarrow 1} = 0]$$

Deci din dezvoltarea (523) termenul cel mai mic este termenul de ordinul 2 în raport cu x_2 așa că se poate da x_2^2 factor comun și $\ln \gamma_1$ se scrie :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 (A_0 + A_1 x_2 + A_2 x_2^2 + \dots) \quad (524)$$

Funcția $\ln \gamma_1 / x_2^2$ are valoare finită pentru $x_2 \rightarrow 0$ și introducerea ei în ecuația (522) elimină numitorul care conducea la ramuri asimptotice.

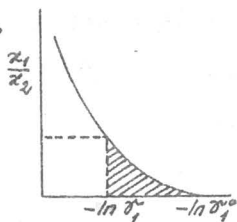


Fig. 33 Integrarea ecuației Gibbs-Duhem în forma ecuației

$\ln \gamma_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1$
Aria hășurată măsoară valoarea lui $\ln \gamma_2$ la x_2 .

3.11.3.4. Calcularea coeficientului de activitate și al activității din expresia entalpiei libere de exces reprezentată ca funcție empirică de concentrație.

A. Modelul soluțiilor dezordonate.

Ecuatia (483) stabilește corelația între energia liberă de exces Gibbs și coeficienții de activitate în forma :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (525)$$

și are o ecuație Gibbs-Duhem asociată de forma :

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = -\frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP \quad (526)$$

Valorile coeficienților de activitate trebuie să verifice ecuația Gibbs-Duhem ceea ce corespunde condiției de consistență termodinamică. La T și P constante ecuația devine zero.

Din ecuația (525) valoarea coeficientului de activitate al unui component al soluției de neelectrolizi este :

$$\ln \gamma_1 = \frac{\bar{G}_1^E}{RT} = \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_j} = \frac{G^E}{RT} + \frac{1}{RT} \sum_{k \neq 1} \left(-\frac{\partial G^E}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_j \neq 1} \quad (527)$$

În cazul unui sistem binar se obține :

$$\ln \gamma_1 = \frac{G^E}{RT} + \frac{x_2}{RT} \frac{d(G^E)}{dx_1} \quad (528)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{G^E}{RT} - \frac{x_1}{RT} \frac{d(G^E)}{dx_1} \quad (529)$$

Energia liberă de exces Gibbs pentru amestecuri este funcție de temperatură, presiune și compoziție. Dependența de presiune pentru sisteme suborifice este așa de mică încât se ignoră, deci :

$$G^E = G^E(T, x) \quad (530)$$

De foarte multe ori se lucrează în aproximația în care G^E este independentă de temperatură, așa că valoarea lui G^E rămâne depen-

dentă de compoziție. Pentru sisteme binare s-a ales o funcție auxiliară de forma :

$$\mathcal{G} = \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} \quad (534)$$

Intersecțiile curbei $\mathcal{G} = \mathcal{G}(x_1)$ cu ordonatele sunt egale cu logaritmi coeficienților de activitate la diluție infinită, adică :

$$\mathcal{G}(0) = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \mathcal{G} = \ln \gamma_1^\infty \quad (532)$$

și

$$\mathcal{G}(1) = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \mathcal{G} = \ln \gamma_2^\infty \quad (533)$$

În figura 34 este prezentată $\mathcal{G} = \mathcal{G}(x_1)$ pentru 9 sisteme de neelectroliti. Deși figura arată că sistemele prezintă diverse valori ale coeficienților de activitate, aceste reprezentări au o trăsătură comună : atunci când $x_1 \rightarrow 1$, $\ln \gamma_1^\infty$ tinde la valoarea zero cu o pantă zero. Acest lucru este consecința ecuației (526) care la T și P constante devine :

$$\left[x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} \right]_{T,P} = 0 \quad (534)$$

Deasemenea, dacă se compară figurile 34 și 35 se observă că $\ln \gamma_1$ și G^E au același semn, ceea ce rezultă din ecuațiile (528) și (529).

Cele mai simple expresii ale dependenței lui $\mathcal{G}$ funcție de fracția molară sunt următoarele dezvoltări polinomiale.

$$\mathcal{G} = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_1^2 + a_3 x_1^3 + \dots \quad (535)$$

$$\mathcal{G} = a_0 + a_1 (x_1 - x_2) + a_2 (x_1 - x_2)^2 + a_3 (x_1 - x_2)^3 + \dots \quad (536)$$

$$\mathcal{G} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2 - (B_{21} x_1 + B_{12} x_2) x_1 x_2 + \dots \quad (537)$$

Ecuația (535) reprezintă dezvoltarea în serie a funcției

$\mathcal{G}$ în raport cu x_1 în jurul punctului $x_1=0$ (ecuația se poate scrie și în raport cu x_2). Ecuația (536) reprezintă dezvoltarea în serie

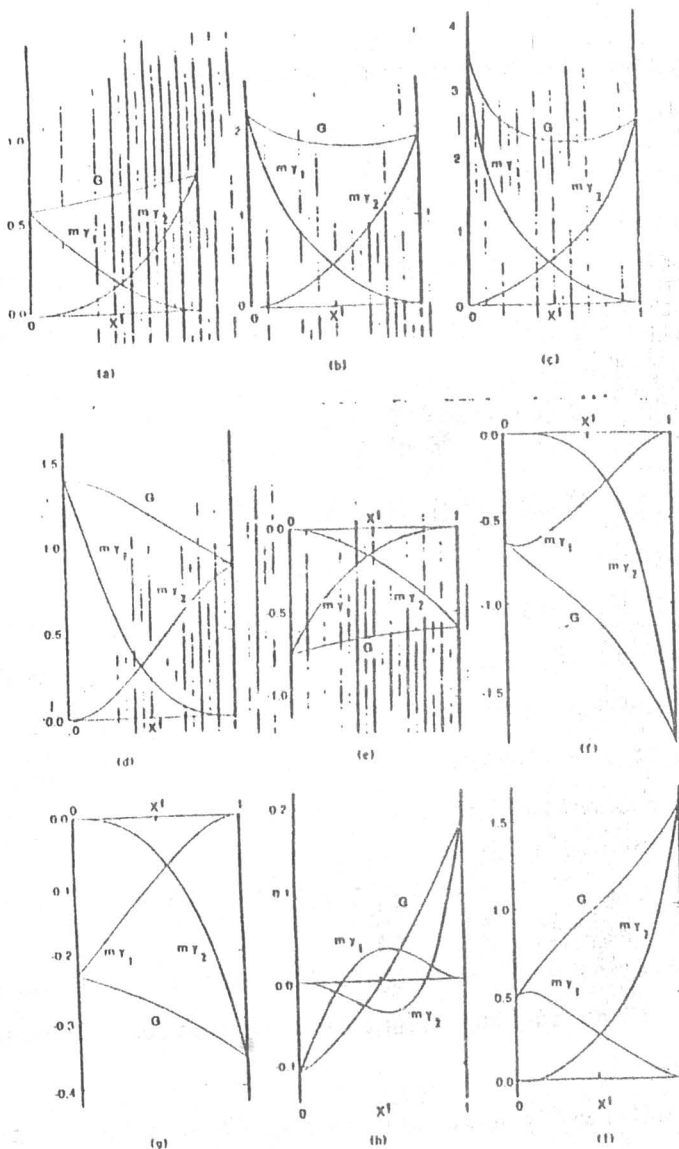


Fig. 34 G^E/x_1x_2RT și coeficienții de activitate pentru sistemele : (a) benzen (1)-nheptan(2) la 25°C ; (b) acetonă (1)-ciclohexan (2) la 25°C ; (c) etanol (1) - n heptan (2) la 30°C ; (d) etanol (1) - apă (2) la 30°C ; (e) acetonă (1) - diclormetan (2) la 30°C. (f) tetraclorură de carbon (1) - tetrakis 2 etil butoxixilan (2) la 35°C; (g) ciclohexan (1) - n-hexadecan (2) la 25°C ; (h) benzen (1)-hexafluorobenzen (2) la 70°C ; (i) cloroform (1)-etanol (2) la

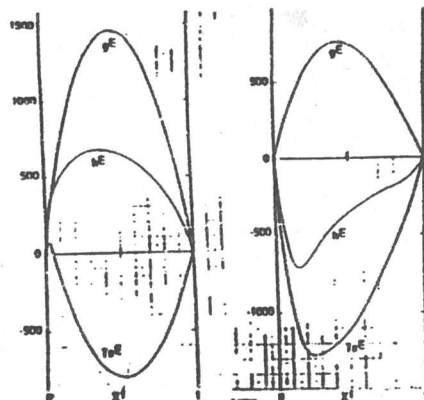
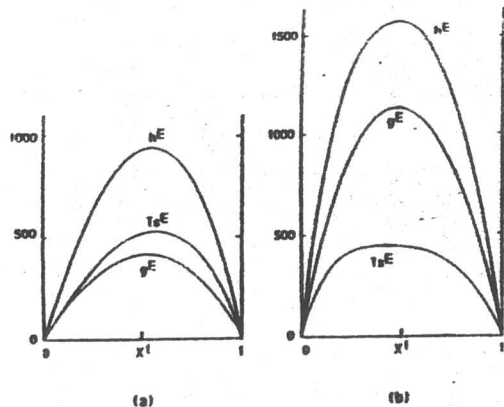
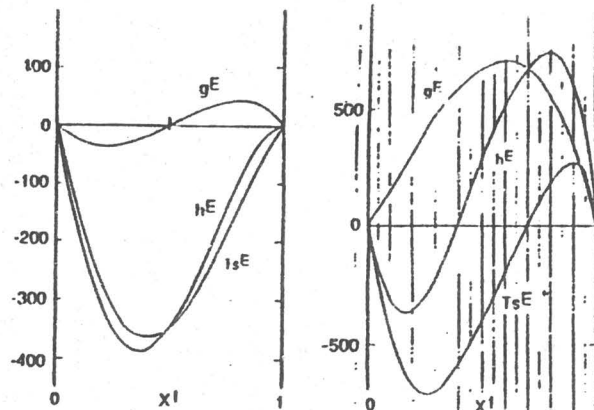
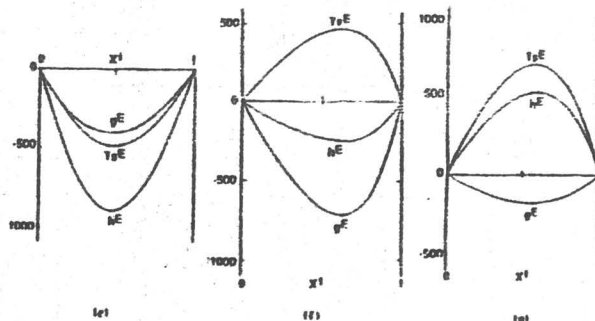


Fig. 35

Proprietățile de exces, G^E , H^E și TS^E (J/mol) pentru binarele (a) benzen(1)-nheptan (2) la 25°C ; (b) acetona (1)-ciclohexan (2) la 25°C ; (c) etanol (1)-nheptan (2) la 30°C ; (d) etanol (1) și (2) la 30°C ; (e) acetona (1)-diclorometan (2) la 30°C ; (f) tetraclorura (1)-etil butoxian (2) la 30°C ; (g) ciclohexan (1)-nhexadecan (2) ; la 25°C. (h) Benzen (1)-hexafluorobenzen (2) la 70°C ; (i) cloroform (1) - etanol (2) la 50°C.



a lui $\mathcal{G}$ în raport cu x_1 sau x_2 în punctul $x_1 = x_2 = 1/2$;
ecuația (534) este o combinație liniară a ecuației (535) și aceeași
ecuație dacă ar fi dezvoltată în serie în raport cu x_2 .

Ecuația (536) poartă denumirea de dezvoltare Redlich-Kister
sau pur și simplu ecuația Redlich-Kister.

Pentru un amestec echimolecular, adică $x_1 = x_2 = 1/2$,
ecuația (536) dă : $\mathcal{G} = a_0$; adică $G^E = x_1 x_2 RT \mathcal{G}$ sau $G^E/RT = x_1 x_2 \mathcal{G} =$
 $a_0/4$; și deoarece valoarea echimoleculară a concentrației indică
valoarea extremă a lui G^E/RT , simpla valoare a lui a_0 ne arată
cât de mare sau de mică este G^E .

Ecuația (534) se numește în mod obișnuit, ecuația Margules.

În punctele extreme :

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \mathcal{G}(0) = \ln \mathcal{V}_1^\infty = A_{12} \quad \text{și} \quad \lim_{x_2 \rightarrow 1} \mathcal{G}(1) = \ln \mathcal{V}_2^\infty = A_{21} \quad (538)$$

așa că primii doi parametri ai ecuației Margules măsoară valorile
coeficienților de activitate la diluție infinită.

Valorile $\mathcal{V}_1^\infty$ și $\mathcal{V}_2^\infty$ sunt valorile extreme ale coeficienților de
activitate și prin urmare parametrii A_{12} și A_{21} pun în evidență
numai dimensiunile lor dar și eventuala simetrie sau asimetrie
a lui G^E .

Dacă reținem numai primii doi termeni ai ecuației (534)
se obține ecuația Margules cu doi parametri :

$$\frac{G^E}{RT} = (A_{21}x_1 + A_{12}x_2) x_1 x_2 \quad (539)$$

iar coeficienții de activitate individuali sunt :

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{V}_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \\ \ln \mathcal{V}_2 &= x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \end{aligned} \quad (540)$$

Pentru un amestec care respectă ecuația (539), $\mathcal{G}$ este o
funcție liniară de x_1 . Astfel sistemul benzen-n heptan la 25°C
este bine descris de ecuația (539).

Dacă în ecuația (539) parametrii A_{12} și A_{21} sunt egali

se obține așa numita ecuație Porter :

$$G^E/RT = A x_1 x_2 \quad (541)$$

iar coeficienții de activitate se calculează cu ecuațiile :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A x_2^2 \\ \ln \gamma_2 &= A x_1^2 \end{aligned} \quad (542)$$

Din nefericire, cele mai multe amestecuri lichide reale nu respectă dependența liniară a lui $\mathcal{G}$ de x_1 ; de aceea se iau în considerare parametri adiționali din dezvoltarea în serie.

Ecuația Margules cu 3 parametri are forma :

$$\mathcal{G} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - B x_1 x_2 \quad (543)$$

în timp ce cea cu patru parametri este de forma :

$$\mathcal{G} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - (B_{21}x_1 + B_{12}x_2)x_1 x_2 \quad (544)$$

și descrie bine comportarea sistemului cloroform-etanol, care prezintă o schimbare de curbura a lui $\mathcal{G}$ funcție de x_1 .

O altă ecuație importantă este ecuația Van Laar. Ea se obține ca o dezvoltare în serie în funcție de fracția molară a mărimei $1/\mathcal{G}$, adică :

$$\frac{1}{\mathcal{G}} = \frac{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2}{A'_{12} \cdot A'_{21}} - \frac{(B'_{12}x_1 + B'_{21}x_2)}{B'_{12} \cdot B'_{21}} x_1 x_2 + \dots \quad (545)$$

în care parametrii A'_{12} și A'_{21} au aceeași semnificație cu a parametrilor A_{12} și A_{21} din dezvoltarea Margules. Si pentru ecuația van Laar

$$\mathcal{G}(0) = \ln \gamma_1^\infty = A'_{12} \quad \text{și} \quad \mathcal{G}(1) = \ln \gamma_2^\infty = A'_{21} \quad (546)$$

Din ecuația (545) se obține pentru energia liberă adimensională de exces, în cazul în care se rețin din dezvoltare primii termeni, următoarea expresie :

$$G^E/RT = \frac{A'_{12} A'_{21} \cdot x_1 x_2}{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2} \quad (547)$$

iar expresiile coeficienților de activitate sunt :

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'_{12} (A'_{21})^2 x_2^2}{(A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2)^2} \quad (548)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A'_{21} (A'_{12})^2 x_1^2}{(A'_{21} x_2 + A'_{12} x_1)^2} \quad (549)$$

Dacă $A'_{12} = A'_{21}$ ecuația (548) devine ecuația Porter, așa ca ecuația Porter poate fi considerată forma degenerată a ecuației Margules și a ecuației van Laar.

Această ecuație reprezintă mult mai bine comportarea reală a unor amestecuri de alcooli-hidrocarburi decât o face ecuația Margules. Aceste ecuații calculează coeficienții de activitate presupunând o poziționare complet dezordonată a moleculelor în soluție.

B. Modelul concentrației locale.

O altă posibilitate de a exprima dependența energiei libere Gibbs de exces, G^E , de compoziție este aceea care se bazează pe noțiunea de compoziție locală.

Chimia Fizică sugerează că, pentru amestecuri de neelectroliti, cele mai convenabile modalități de exprimare a concentrației sunt : fracția molară, fracția de volum și, sau în cazul contribuțiilor de grup, fracțiunea de arie a suprafeței moleculare. În amestecurile lichide de neelectroliti forțele intermoleculare sunt forțe de mică distanță, extinse asupra câtorva diametre moleculare ; așa că este recomandabil să se folosească o variabilă de compoziție care să reflecte compoziția unei mici zone din spațiul molecular, spre exemplu o zonă care conține 20-30 molecule. Această microcompoziție este denumită compoziție locală și înlocuiește fracția molară din compoziția macroscopică a soluției prin fracție molară locală, fracția de volum prin fracția volume-

trică locală și fracția de suprafață prin fracția locală de suprafață.

În laborator se măsoară compoziția macroscopică. Microcompozițiile sau compozițiile locale nu se pot măsura prin tehnica convențională de laborator ; de aceea este necesar să se exprime compozițiile locale în funcție de compozițiile macroscopice, accesibile experimental.

Pentru a putea corela cele două compoziții, globală și locală, se consideră un sistem binar, format din molecule de tip 1 și molecule de tip 2. Dacă considerăm că o moleculă de tip 1 este o moleculă centrală, din poziția sa în raport cu moleculele vecine se pot defini două fracții molare locale.

$$x_{21} = \frac{\text{numărul de molecule de tip 2 care înconjoară molecula 1,}}{\text{nr. total de molecule tip 1 și 2 care înconjoară molecula 1,}} \quad \begin{matrix} \text{centrală} \\ \text{centrală} \end{matrix}$$

și

$$x_{12} = \frac{\text{numărul de molecule de tip 1 care înconjoară molecula 1,}}{\text{Numărul total de molecule de tip 1 și 2 care înconjoară}} \quad \begin{matrix} \text{centrală} \\ \text{molecula 1} \end{matrix}$$

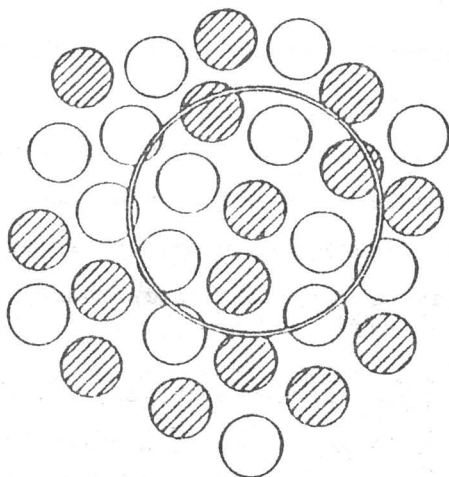
Legea conservării impune ca :

$$x_{21} + x_{12} = 1 \quad (550)$$

În mod similar, dacă molecula considerată centrală este de tip 2 se definesc fracțiile molare locale : x_{12} și x_{22} care trebuie să respecte legea conservării masei, adică :

$$x_{12} + x_{22} = 1 \quad (551)$$

Aceste definiții sunt bine ilustrate în figura 36, în care, cercul delimitează zona în care se definesc fracțiile molare locale.



15 molecule tip 1



15 molecule tip 2

Fig. 36

Compoziții locale.

Frațiile globale sunt : $x_1 = x_2 = 1/2$ Frațiile molare locale sunt : $x_{11} = 3/8$ și

$$x_{21} = 5/8$$

Intr-o manieră asemănătoare se pot defini și fracțiile volumetrice locale :

$$\phi_{21} = \frac{N_{21} V_2}{N_{21} V_2 + N_{11} V_1} \quad (552)$$

unde N_{1j} reprezintă numărul de molecule de tip 1 care înconjoară o moleculă centrală j iar V_1 este volumul molar al componentului 1.

În anul 1964, Wilson a folosit teoria Flory-Huggins a amestecurilor atonice, și fără nici o justificare, a înlocuit fracțiile de volum ale teoriei Flory-Huggins prin fracții locale volumetrice. El a corelat compozițiile globale cu compozițiile locale printr-un factor de tip Boltzman. Pentru un sistem binar, considerând că energia de interacție între molecula 1 și 2 este g_{12} , se obțin următoarele corelații :

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} \frac{\exp(-g_{21}/RT)}{\exp(-g_{11}/RT)} \quad (553)$$

în care

$$x_{11} = \frac{x_1 \exp(-g_{11}/RT)}{x_1 \exp(-g_{11}/RT) + x_2 \exp(-g_{21}/RT)} \quad (554)$$

Aceste concentrații locale au fost transformate în fracții de volum în felul următor :

$$\begin{aligned} \phi_{11} &= \frac{x_{11} \cdot V_1}{x_{11} V_1 + x_{21} V_2} = \frac{x_1 V_1 \exp(-g_{11}/RT)}{x_1 V_1 \exp(-g_{11}/RT) + x_2 V_2 \exp(-g_{21}/RT)} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{x_2 V_2}{x_1 V_1} \exp[-(g_{21} - g_{11})/RT]} = \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \end{aligned} \quad (555)$$

în care V_1 și V_2 sunt volumele molare ale celor doi componenți.

Deasemenea :

$$\phi_{22} = \frac{1}{1 + \frac{x_1 V_1}{x_2 V_2} \exp[-(g_{12} - g_{22})/RT]} = \frac{x_2}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \quad (556)$$

Se notează :

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^0}{V_1^0} \exp[-(g_{21} - g_{11})/RT] = \frac{V_2^0}{V_1^0} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right) \quad (557)$$

și cu

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^0}{V_2^0} \exp[-(g_{12} - g_{22})/RT] = \frac{V_1^0}{V_2^0} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right) \quad (558)$$

în care $\lambda_{12} = g_{21} - g_{11}$, $\lambda_{21} = g_{12} - g_{22}$, $g_{12} = g_{21}$.

Se introduce presupunerea că entalpia liberă Gibbs depinde de ϕ_{ij} , fracțiile de volum, în aceeași manieră în care G^{id} depinde de fracțiile molare macroscopice x_i , astfel că energia Gibbs de exces poate fi reprezentată prin ecuația :

$$G^E/RT = (G_{am} - G_{am}^{id})/RT = \sum x_i \ln(\phi_{11}/x_1) \quad (559)$$

Dacă se înlocuiesc valorile fracțiilor de volum din ecuațiile (555) și (556) se obține pentru entalpia de exces expresia :

$$G^E/RT = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (560)$$

din care coeficienții de activitate se calculează cu expresiile :

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (561)$$

și

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (562)$$

În cazul unei soluții ideale $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$, Constantele empirice Λ_{12} și Λ_{21} se determină pentru fiecare sistem binar din date experimentale de echilibru prin metoda regresiei și ecuațiile (568), (569) se extind asupra întregului domeniu de concentrație. Decă ecuațiile sunt mai mult ecuații de corelare a coeficienților de activitate.

Parametrii energetici, g_{ij} , sunt prin definiție negativi iar diferențele $g_{21} - g_{11}$ sau $g_{12} - g_{22}$ pun în evidență cât de puternice sunt interacțiunile intermoleculare.

De exemplu, pentru sistemul alcool metilic (1)-n hexan (2)

$g_{21} - g_{11} > 0$ și este de 4 ori mai mare decât $g_{12} - g_{22} > 0$ ceea ce arată că interacțiunea între moleculele de alcool este mult mai puternică decât interacțiunea între moleculele de hexan sau decât interacțiunea hexan-alcool.

C. Modelul contribuțiilor de grup.

Modelul contribuțiilor de grup permite calcularea coeficienților de activitate fără utilizarea datelor de echilibru lichid-vapori experimentale.

Corespunzător acestui model, molecula este considerată un sistem format din grupe funcționale. Contribuția grupelor funcționale la calcularea entalpiilor, entalpiilor libere sau a coeficienților de activitate sunt considerate independente. Deci se aplică regula aditivității contribuțiilor.

În ultimii 10 ani metoda a cunoscut o dezvoltare absolut explozivă în special datorită apariției tabelelor extinse cu parametrii de interacție și parametrii configuraționali.

Cele mai utilizate metode sunt : ASOG (Kojima 1979) în care proprietățile moleculelor complexe se evaluează pe baza contribuțiilor grupelor mici de atomi, independent de natura altor grupări prezente în moleculă (deci pe baza principiului acțiunilor independente a lui Langmuir); UNIFAC (Fredenslund 1977) care înseamnă Universal Functional Activity Coefficient și care calculează coeficienții de activitate din contribuția a doi termeni: unul combinatorial, care înseamnă contribuția geometriei și a dimensiunilor grupărilor funcționale ale moleculei și unul rezidual, care însumează contribuțiile energiilor de interacție între grupurile funcționale ale moleculei, adică :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (570)$$

în care :

$$\ln \gamma_1^c = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{q_1}{\phi_1} + \phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) \quad (571)$$

$$\ln \gamma_2^c = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{q_2}{\phi_2} + \phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) \quad (572)$$

în care : $\ell_i = \frac{3}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$ cu $Z = 10$, număr de coordinație,
 q_i - parametrul de arie al grupării i ; r_i - parametrul de volum
 al componentului i , $\theta_i = q_i x_i / \sum_j q_j x_j$ = fracția de arie a compo-
 nentului i ; $\phi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j$ - fracția de volum a componentu-
 lui i .

Contribuția reziduală se calculează cu :

$$\ln \sigma_i^R = \sum_k Q_k (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (573)$$

unde : $\ln \Gamma_k = Q_k (1 - \ln E_k - E_k)$ iar pentru componentul pur
 $\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k^{(i)} (1 - \ln E_k^{(i)} - E_k^{(i)})$. Când există un singur tip de
 grupe funcționale în moleculă $\Gamma_k^{(i)} = 0$;

$$F_k = \frac{\theta_1 \psi_{k1}}{E_1} + \frac{\theta_2 \psi_{k2}}{E_2} + \frac{\theta_3 \psi_{k3}}{E_3} + \dots$$

$$E_k = e_1 \psi_{1k} + e_2 \psi_{2k} + e_3 \psi_{3k} + \dots ; \quad \psi_{mn} = \exp(-a_{mn}/T)$$

$$\text{iar } e_m = X_m Q_m / \sum_n X_n Q_n.$$

3.12. Legea fazelor și aplicații.

În capitolele precedente au fost studiate sistemele omogene,
 formate dintr-o singură fază, conținând unul sau mai mulți com-
 ponenți.

Studiul sistemelor eterogene formate din mai multe faze a
 fost dezvoltat de Gibbs (1957) în capitolul "Asupra echilibrului
 sistemelor eterogene". El a derivat legea fazelor care stabilește
 condițiile de echilibru pentru sisteme multifazice, multicompo-
 nente.

Legea fazelor stabilește corelația între numărul de
 componenți ai sistemului, numărul posibil de faze și varianta
 sistemului, adică numărul de parametri intensivi care pot fi
 modificați fără să se perturbe echilibrul în sistemul eterogen,

adică fără să se modifice numărul și natura fazelor.

3.12.1. Definirea fazei ; condiții generale de stabilitate a fazelor și metode pentru stabilirea numărului de faze.

Faza (notată de obicei cu simbolul P), este o porțiune a unui sistem, formată din una sau mai multe substanțe, cu proprietăți fizice și chimice constante sau care variază continuu dintr-un punct în altul al fazei.

Majoritatea gazelor, prin amestecare formează o singură fază.

Lichidele miscibile formează soluții lichide, care constituie o singură fază, spre exemplu, soluțiile de hidrocarburi lichide. Lichidele nemiscibile formează sisteme eterogene cu mai multe faze ca de exemplu : apă-benzen, apă-fenol, etc.

Se cunosc frecvent sisteme de 2-3 lichide nemiscibile, mai puțin frecvent sisteme cu 7 lichide nemiscibile dar Hildebrand (1962) citează un exemplu de sistem polifazic format din 11 lichide nemiscibile.

Exemplu 132

Un ghețar plutește pe ocean. Dacă considerăm oceanul, ghețarul și atmosfera un singur sistem, care este numărul de faze ?

Rezolvare

Ghețaru înseamnă forma solidă a apei, oceanul forma lichidă și atmosfera conține vapori de apă și alte gaze. Așa că :

$$P = 3$$

Pentru starea solidă fiecare formă cristalină pură constituită dintr-un singur constituent chimic reprezintă o singură fază. Soluțiile solide, sunt amestecuri de constituenți chimici

diferiți, dar fiind cristalizați într-o singură formă cristalină, formează o singură fază.

Fazele unui sistem eterogen sunt separate între ele prin suprafețe nete de separare și se deosebesc între ele prin proprietățile termodinamice. Ele sunt așezate în ordinea densității în câmp gravitațional. Traziția de la o fază la alta este caracterizată printr-un salt în proprietățile fizice și uneori chimice ca, de exemplu, densitate, indice de refracție, spectru de absorbție, etc.

Exemple de sisteme eterogene : sistemul apă-vapori de apă, apă-benzen sau apă-ghiață.

Fazele se pot separa prin multe metode ca : separare mecanică prin sedimentare în câmp gravitațional, separare în câmp centrifugal, separare în câmp magnetic, prin flotație - care înseamnă adăugul unor substanțe tensioactive care modifică tensiunea superficială a unor constituenți ai sistemului în raport cu alții. Uneori fazele sunt așa de intim amestecate încât se pot observa numai la microscop.

Un exemplu absolut de excepție în separarea fazelor este separarea, la microscop, a antipozilor optici ai acidului tartric, realizată de Pasteur.

Din punct de vedere al numărului de faze, sistemele eterogene pot fi bifazice sau polifazice. Metodele de stabilire a numărului de faze sunt foarte diferite ca principiu și alegerea lor se face în funcție de natura sistemului, deci de diferența între proprietățile fizice și chimice ale fazelor și pot fi, spre exemplu : observația vizuală, determinări structurale ca : difracția cu raze X, difuzia de neutroni, calorimetrie dinamică diferențială, analiză termică diferențială, temperaturi de topire, presiuni de vapori, pierdere dielectrică, spectrometrie în infra-

roșu, Raman, etc.

Tranzițiile de fază rapide, de ordinul milisecundelor, se pot stabili prin măsurători de rezistență electrică, capacități calorice, etc.

Pentru ca o fază să fie în echilibru trebuie să respecte condițiile de stabilitate mecanică, termică și în raport cu difuzia (așa numita condiție de transfer a echilibrului).

Pentru un sistem eterogen la temperatură și volum constante condiția de echilibru este : $\Delta F_{T,V} = 0$.

Dacă o fază, I, a sistemului își modifică volumul în același timp cu modificarea volumului altei faze, II înseamnă că, la $T = ct$,

$$dF = -PdV - SdT = dF_I + dF_{II} = -P_I dV_I - P_{II} dV_{II} = 0 \quad (574)$$

din care :

$$P_I dV_I = -P_{II} dV_{II}$$

Cum volumul total este constant, înseamnă că $dV_I = -dV_{II}$, așa că:

$$P_I dV_I = P_{II} dV_I \quad \text{adică} \quad P_I = P_{II} \quad (575)$$

care este condiția de echilibru mecanic. Sau, problema se poate pune și altfel : dacă presiunile a două faze sunt diferite, faza cu presiunea mai mare se distinde în timp ce faza cu presiunea mai mică se contractă, până când presiunile se egalează.

Pentru un sistem izolat, condiția de echilibru înseamnă $dS = 0$.

Dacă o cantitate foarte mică de căldură, Q , este transferată reversibil de la faza I fazei II înseamnă că :

$$dS = -\frac{\delta Q}{T_I} + \frac{\delta Q}{T_{II}} = dS_I + dS_{II} = 0 \quad (576)$$

Condiția este satisfăcută numai dacă $T_I = T_{II}$, care reprezintă condiția de echilibru termic. Cu alte cuvinte, dacă temperaturile a două faze sunt diferite, căldura trece irever-

sibil de la faza cu temperatura mai ridicată la faza cu temperatura mai scăzută, prin creșterea entropiei acesteia din urmă, până când temperaturile devin egale.

În cazul în care sistemul eterogen se află la temperatură și presiune constantă, condiția de echilibru termodinamic impune ca $dG = 0$. Dacă dn moli de substanță sunt transferați din faza I în faza II atunci condiția :

$$dG = -\mu_I dn + \mu_{II} dn = 0 \quad (577)$$

este satisfăcută numai dacă $\mu_I = \mu_{II}$ care este condiția de stabilitate în raport cu difuzia care înseamnă că, dacă potențialul chimic al unei substanțe în cele două faze este diferit, are loc un transfer spontan de substanță de la faza cu potențial chimic mai mare la cea cu potențial chimic mai mic, însoțit de o scădere a energiei libere a sistemului, până la egalizarea potențialelor chimice.

3.12.2. Definirea numărului de componente independente.

Prin număr de componente independente se înțelege numărul minim suficient și necesar, de specii chimice independente a căror masă, în fiecare fază în parte, determină compoziția sistemului. Componentele se notează cu simbolul C.

Exemplu 133

Să se calculeze numărul de componente ai sistemului gheață + ocean + atmosferă, considerând că atmosfera conține numai vapori de apă.

Rezolvare

Gheața, apa oceanului și atmosfera reprezintă o singură specie chimică : apă. Deci $C = 1$.

Numărul de componente se stabilește în felul următor :

a) în cazul în care între componentele unui sistem eterogen apar un număr, R , de reacții chimice independente, de echilibru,

numărul de componenți înseamnă numărul de specii chimice independente din care se scade numărul de reacții de echilibru, adică C-R.

De exemplu, în cazul reacției :



numărul de specii chimice este 3, numărul reacțiilor de echilibru este 1, așa că numărul de componenți este $3-1 = 2$; deci pentru formarea sistemului bifazic sunt suficiente doar două substanțe: NH_3 și HCl sau NH_4Cl și HCl , etc.

b) în cazul în care între componenții sistemului eterogen există una sau mai multe relații independente între concentrații sau mase, numărul de componenți se calculează scăzând din numărul speciilor moleculare numărul de relații între concentrații.

De exemplu, pentru reacția de mai sus, dacă $[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$ atunci numărul de componenți înseamnă $3-1$ (pentru reacția de echilibru) -1 (relația de concentrație) $= 1$, adică sistemul bifazic care satisface amândouă condițiile se poate obține numai cu un component adică, clorura de amoniu.

c) în cazul în care între constituenții chimici există ioni, numărul de specii moleculare se micșorează prin numărul de relații de electroneutralitate care se pot stabili.

De exemplu, în cazul soluției de KBr , KCl , NaBr , NaCl în H_2O există cinci constituenți chimici : ioni K^+ , Na^+ , Cl^- , Br^- și molecula de apă.

Condiția de electroneutralitate exprimată în molalități este $m_{\text{Na}^+} + m_{\text{K}^+} = m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{Br}^-}$; iar pentru reacția de disociere a apei se scrie : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Deci numărul de componenți este $5-1-1 = 3$. În plus și pentru apă se poate scrie o ecuație de electroneutralitate, adică $m_{\text{H}_3\text{O}^+} = m_{\text{OH}^-}$ și o relație între potențialele chimice $2\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_3\text{O}^+} + \mu_{\text{OH}^-}$, care conduce la o relație între concentrațiile componenților redată de ecuația echilibrului chimic :

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} ;$$

deci sistemul inițial are numărul de componenți $5-1-1-1-1 = 1$.

În particular apa, ca sistem monocomponent, are un număr de componenți : $C-1-1 = 3 - 2 = 1$, deci apa este un sistem monocomponent.

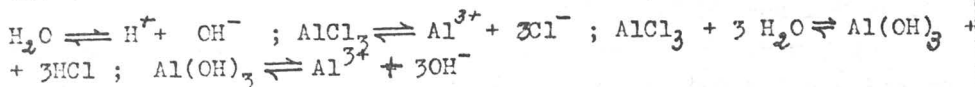
Exemplu 133

Să se stabilească numărul de componenți independenți în cazul soluției de AlCl_3 în H_2O .

Rezolvare

În soluție se găsesc 8 specii chimice diferite :

H_2O , AlCl_3 , HCl , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H^+ , OH^- , Cl^- și Al^{3+} , între care pot exista următoarele echilibre :



Sistemul respectă și principiul electroneutralității, care exprimat prin molarități înseamnă :

$$C_{\text{Al}^{3+}} + C_{\text{H}^+} = 3 C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{OH}^-}$$

Deci numărul de componenți independenți sunt :

$$C = 8 - 4 - 1 = 3$$

3.12.3. Legea fazelor

Legea fazelor stabilește valoarea varianței unui sistem eterogen (F), în echilibru, care se definește ca numărul gradelor de libertate sau numărul de parametri intensivi (T, P, concentrație) asupra cărora se poate acționa fără să se modifice numărul și natura fazelor.

Varianța care stabilește legătura între numărul de componenți (C) și numărul de faze (P), se mai poate defini ca diferența între numărul variabilelor independente și numărul ecuațiilor de stare.

Pentru demonstrarea legii fazelor considerăm un sistem eterogen format din P faze și C componenți independenți. Între cele P faze poate exista transfer de substanță și transfer de energie prin interfețele care separă fazele, transfer care are loc până la atingerea echilibrului mecanic, termic și de distribuție a concentrației între faze. În sistem pot avea loc și

reacții, dar acestea intervin, ca număr, în calcularea numărului de componenți independenți, atunci când ele se desfășoară până la atingerea echilibrului.

Într-un proces infinitesimal care are loc într-o fază oarecare α din cele P faze, variația de entropie se calculează cu :

$$dS^\alpha = \frac{dE^\alpha}{T^\alpha} + \frac{P^\alpha dV^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_1^\alpha dn_1^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_2^\alpha dn_2^\alpha}{T^\alpha} \dots - \frac{\mu_c^\alpha dn_c^\alpha}{T^\alpha} \quad (578)$$

ecuație valabilă pentru fiecare din cele P faze.

Dacă considerăm sistemul format din P faze și C componenți un ansamblu izolat și închis, deci fără variații de energie internă, volum și număr de moli ai componenților 1,2...c, condițiile de izolare impun ca energia să fie constantă :

$$dE = dE^\alpha + dE^\beta + dE^\gamma \dots + dE^P = 0, \text{ și} \quad (579)$$

volumul să fie constant :

$$dV = dV^\alpha + dV^\beta + dV^\gamma \dots + dV^P = 0, \text{ precum și} \quad (580)$$

compoziția chimică globală să fie constantă :

$$dn_1 = dn_1^\alpha + dn_1^\beta + dn_1^\gamma + \dots dn_1^P = 0$$

$$dn_2 = dn_2^\alpha + dn_2^\beta + dn_2^\gamma + \dots dn_2^P = 0$$

$$\vdots$$

$$dn_c = dn_c^\alpha + dn_c^\beta + dn_c^\gamma + \dots dn_c^P = 0 \quad (581)$$

Condițiile de izolare de mai sus arată că la stabilirea echilibrului trebuie să se aplice criteriul de maxim al entropiei, deci

$$\begin{aligned} dS^\alpha + dS^\beta + \dots + dS^P &= \frac{dE^\alpha}{T^\alpha} + \frac{P^\alpha dV^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_1^\alpha dn_1^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_2^\alpha dn_2^\alpha}{T^\alpha} \dots - \frac{\mu_c^\alpha dn_c^\alpha}{T^\alpha} + \\ &+ \frac{dE^\beta}{T^\beta} + \frac{P^\beta dV^\beta}{T^\beta} - \frac{\mu_1^\beta dn_1^\beta}{T^\beta} - \frac{\mu_2^\beta dn_2^\beta}{T^\beta} \dots - \frac{\mu_c^\beta dn_c^\beta}{T^\beta} + \dots \\ &\vdots \\ &+ \frac{dE^P}{T^P} + \frac{P^P dV^P}{T^P} - \frac{\mu_1^P dn_1^P}{T^P} - \frac{\mu_2^P dn_2^P}{T^P} \dots - \frac{\mu_c^P dn_c^P}{T^P} = 0 \end{aligned} \quad (582)$$

Deci echilibrul în sistemul eterogen izolat este atins prin

mărirea volumului unor faze sau dispariția completă sau parțială a altora, prin schimb de energie internă sau schimb de substanță.

Matematic problema corespunde extremelor legate care se rezolvă prin metoda multiplicatorilor Lagrange, înmulțindu-se ecuațiile de condiție cu multiplicatori nedeterminați : λ_1 ,

$\lambda_2, \lambda_3 \dots \lambda_c, X, Y$ astfel alegeți încât :

$$\frac{1}{T^\alpha} + X = 0 \quad \frac{P^\alpha}{T^\alpha} + Y = 0 \quad - \frac{\mu_1^\alpha}{T^\alpha} + \lambda_1 = 0 \quad \dots \quad - \frac{\mu_c^\alpha}{T^\alpha} + \lambda_c = 0 \quad (583)$$

Dacă se adună ecuațiile de condiție multiplicat cu multiplicatori Lagrange în ecuația de condiție de extrem a entropiei se obține :

$$\begin{aligned} dE^\alpha \left(\frac{1}{T^\alpha} + X \right) + dE^\beta \left(\frac{1}{T^\beta} + X \right) + \dots + dE^P \left(\frac{1}{T^P} + X \right) + \\ dV^\alpha \left(\frac{P^\alpha}{T^\alpha} + Y \right) + dV^\beta \left(\frac{P^\beta}{T^\beta} + Y \right) + \dots + dV^P \left(\frac{P^P}{T^P} + Y \right) + \dots \\ + dn_1^\alpha \left(- \frac{\mu_1^\alpha}{T^\alpha} + \lambda_1 \right) + dn_1^\beta \left(- \frac{\mu_1^\beta}{T^\beta} + \lambda_1 \right) + \dots + dn_1^P \left(- \frac{\mu_1^P}{T^P} + \lambda_1 \right) + \dots \\ \vdots \\ dn_c^\alpha \left(- \frac{\mu_c^\alpha}{T^\alpha} + \lambda_c \right) + dn_c^\beta \left(- \frac{\mu_c^\beta}{T^\beta} + \lambda_c \right) + \dots + dn_c^P \left(- \frac{\mu_c^P}{T^P} + \lambda_c \right) = 0 \end{aligned}$$

Prin condiția impusă multiplicatorilor $X, Y, \lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_c$ și deoarece variațiile $dE, dV, dn_1, dn_2 \dots dn_c$ sunt arbitrare, pozitive, negative sau nule, se obțin condițiile de extrem a entropiei, independent de valorile variațiilor lui E, V și n_i , și anume :

$$\frac{1}{T^\alpha} + X = 0 \quad \frac{1}{T^\beta} + X = 0 \quad \dots \quad \frac{1}{T^P} + X = 0 \quad (585)$$

adică $T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = \dots T^P$ ceea ce înseamnă că la echilibru temperatura este aceeași în toate fazele sistemului eterogen.

$$\frac{P^\alpha}{T^\alpha} + Y = \frac{P^\beta}{T^\beta} + Y = \dots \frac{P^P}{T^P} + Y = 0 \quad (586)$$

adică $P^\alpha = P^\beta = P^\gamma = \dots P^P$ ceea ce înseamnă că sistemul are, la echilibru, aceeași presiune pentru toate fazele.

și, în sfârșit :

$$\begin{aligned}
 -\frac{\mu_1^\alpha}{T^\alpha} + \lambda_1 &= -\frac{\mu_1^\beta}{T^\beta} + \lambda_1 = \dots = -\frac{\mu_1^P}{T^P} + \lambda_1 = 0 \\
 &\vdots \\
 -\frac{\mu_c^\alpha}{T^\alpha} + \lambda_c &= -\frac{\mu_c^\beta}{T^\beta} + \lambda_c = \dots = -\frac{\mu_c^P}{T^P} + \lambda_c = 0 \quad (587)
 \end{aligned}$$

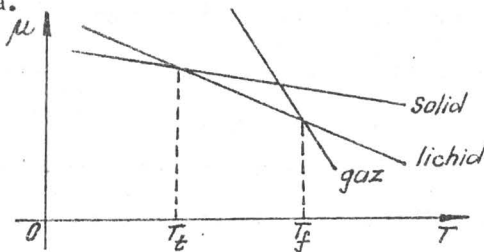
care înseamnă că :

$\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \mu_c^\gamma = \dots = \mu_c^P$, deci că potențialul chimic al unui component în fiecare fază, la echilibru, este identic.

Exemplu 134

În figura de mai jos este reprezentat potențialul chimic al fazei solide, lichide și gazoase al unui sistem monocomponent, la presiune constantă, funcție de temperatură.

Să se arate care faze sunt mai stabile în fiecare domeniu de temperatură.



Rezolvare

Criteriile de echilibru și spontaneitate stabilesc că un sistem este mai stabil cu cât energia liberă descrește.

În domeniul $0-T_t$ potențialul chimic al fazei solide este cel mai mic, așa că la temperaturi mai scăzute de T_t , faza solidă este cea mai stabilă.

Între T_t și T_f faza cea mai stabilă este faza lichidă iar la temperaturi mai mari decât temperatura de fierbere, faza de gaz este cea mai stabilă.

Fiecare din aceste mărimi intensive corespunde la o ecuație de stare și deci există $C + 2$ ecuații de stare, sau parametri intensivi. Pentru fiecare fază din cele P faze este valabilă în plus câte o ecuație de tip Gibbs-Duhem între parametrii intensivi, de forma :

$$S^\alpha dT^\alpha - V^\alpha dP^\alpha + n_1^\alpha d\mu_1^\alpha + n_2^\alpha d\mu_2^\alpha + \dots + n_c^\alpha d\mu_c^\alpha = 0$$

$$S^P dT^P - V^P dP^P + n_1^P d\mu_1^P + n_2^P d\mu_2^P + \dots + n_c^P d\mu_c^P = 0 \quad (588)$$

Deci avem P astfel de ecuații.

Cum varianta F , este numărul de variabile independente mai puțin numărul de ecuații, înseamnă că :

$$F = C - P + 2 = (C+2) - P \quad (590)$$

sau în cazul general, ținând seama de numărul de reacții chimice independente :

$$F = C - R - P + 2 \quad (591)$$

Ecuația se numește legea fazelor a lui Gibbs.

Studierea ecuației (590) conduce la următoarele concluzii:

a) dacă $P < C+2$; $F = C+2-P > 0$, echilibrul este definit de F parametri intensivi.

Dacă sistemul este monocomponent unifazic $C = 1$ și

$F = 1+2-1 = 2$ deci starea de echilibru este determinată de presiune și temperatură.

Dacă sistemul are 3 componenți și este monofazic $F=3-1+2=4$, ceea ce arată că echilibrul este determinat de valoarea presiunii, temperaturii și a concentrațiilor a doi componenți.

b) În cazul în care $P = C+2$, $F=0$ și echilibrul se numește invariant ; deci nu este posibilă nici o modificare a parametrilor intensivi fără să se modifice natura echilibrului.

Astfel pentru un sistem monocomponent, $C=1$, compus din trei faze, $P=3$, $F=0$; înseamnă că acestei trei faze pot coexista numai la o anumită valoare a temperaturii și presiunii și echilibrul este reprezentat în diagrama P - T printr-un punct, numit punct triplu. Spre exemplu, punctul triplu al apei corespunde la $T = 273,16$ K și $P = 4,585$ mm Hg.

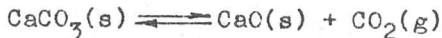
c) în cazul în care $P > C+2$, $F = C-P+2 < 0$, adică variantă negativă situația nedemonstrată încă experimental.

d) în cazul sistemelor în fază condensată, solide sau lichide,

se poate considera presiunea constantă și legea fazelor se aplică sub forma $F = C - P + 1$, neținând seama de faza de vapori.

Exemplu 135

Să se calculeze gradele de libertate în sistemul eterogen :



Rezolvare

Numărul de faze $P = 3$

Numărul de componenți : $3 - 1 = 2$

Deci, variantă

$$F = 2 - 3 + 2 = 1$$

Din punct de vedere al variantei, F , sistemele se împart în sisteme zero variante sau invariante, și polivariante.

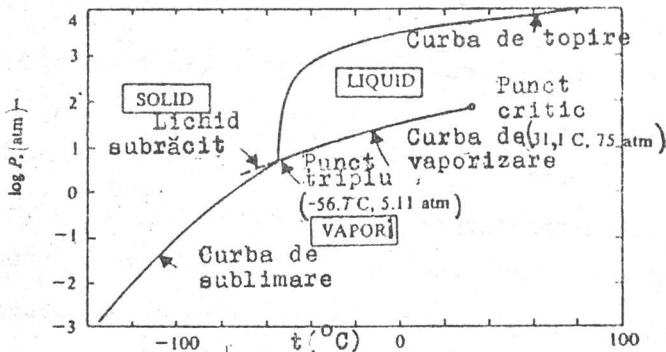


Fig. 37 Diagrama de fază a CO_2 [Gmehling, "Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff, T3/L1, 1970].

3.12.4. Echilibrul de fază în sistem monocomponent.

3.12.4.1. Ecuația Clapeyron

Orice substanță pură se poate găsi în cel puțin trei faze distincte : o fază cristalină, solidă (sau mai multe faze polimorfe), o fază lichidă și o fază gazoasă. Termodinamica sistemelor eterogene studiază transformările între aceste faze stabilind condițiile de echilibru între faze, domeniile de existență ale fazelor în funcție de temperatură și presiune, precum și diferențele posibilități de reprezentare a existenței și coexistenței fazelor.

Echilibrul în sistem monocomponent se poate reprezenta printr-o ecuație de forma :



iar condiția de echilibru impune ca :

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} = \mu^{\gamma} \quad (593)$$

Acest echilibru se studiază într-o reprezentare tridimensională μ -T-P.

În cazul în care sistemul monocomponent are trei faze în echilibru, $F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$ și sistemul este invariant; în cazul în care există numai două faze în echilibru (ca de exemplu faza lichidă în echilibru cu faza solidă, sau faza lichidă în echilibru cu faza de vapori, etc) $F = 1 - 2 + 2 = 1$ și sistemul este monovariant ; în fine, în cazul în care sistemul monocomponent este reprezentat numai printr-o singură fază, $F = 1 - 1 + 2 = 2$ sistemul este bivariant.

Dacă considerăm un sistem monocomponent și monovariant condiția de echilibru impune ca :

$$\mu_c^{\alpha} = \mu_c^{\beta} \quad (594)$$

și

$$d\mu_c^\alpha = d\mu_c^\beta \quad (595)$$

adică :

$$v^\alpha dP - S^\alpha dT = v^\beta dP - S^\beta dT \quad (596)$$

care se poate rearanja în forma :

$$(v^\beta - v^\alpha) dP = (S^\beta - S^\alpha) dT \quad (597)$$

sau

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (598)$$

sau

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (599)$$

Ecuatiile (598) și (599) se numesc ecuația Clapeyron.

Ecuația Clapeyron descrie variația presiunii cu temperatura la echilibru între cele două faze sau arată dependența cantitativă a temperaturii de echilibru de presiune ; în aceste ecuații ΔS este variația de entropie și ΔV este schimbarea de volum care însoțește transferul unui mol de substanță din faza α în faza β . În același timp ecuațiile de mai sus permit construirea dependenței grafice a presiunii de echilibru în funcție de temperatura de echilibru.

Diagrama de echilibru a apei este un exemplu clasic al echilibrelor de fază în sistem monocomponent.

Diagrama simplificată din figura 38 se referă la un domeniu limitat de presiune : coordonatele punctului triplu sunt : $T = 273,16 \text{ K}$ și $P = 4,585 \text{ mm Hg}$, iar ale punctului critic sunt : $T_c = 647,3 \text{ K}$, $P_c = 218,3 \text{ atm}$ și $V_c = 59,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Curba lichid-vapori poate fi extinsă sub punctul triplu până la -40°C în stări metastabile de apă lichidă subrăcită (în aceste stări metastabile un singur cristal de gheață adăugat provoacă o transformare ireversibilă a apei subrăcite în gheață).

În jurul punctului triplu al apei se pot calcula tangen-

tele la curbele de echilibru cu ajutorul ecuației Clapeyron.

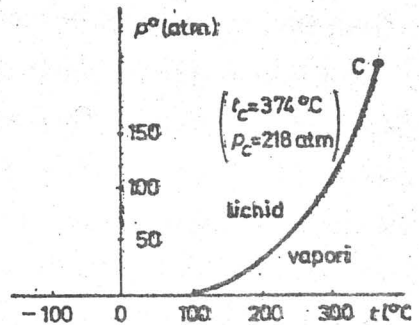
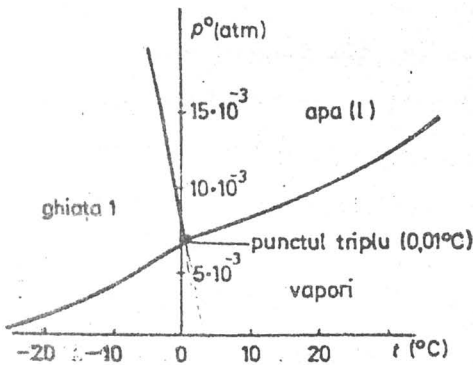
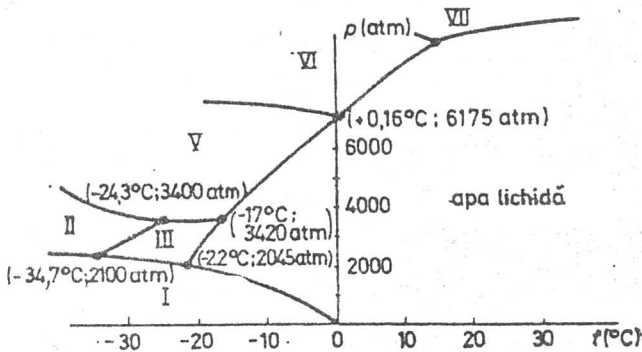


Figura 38 Diagrama de fază a apei.

Exemplu 136

Să se calculeze variația de presiune pe grad de temperatură în echilibru $\text{H}_2\text{O}^s \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^l$ în punctul triplu, dacă $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^s = 0,9168 \text{ Kg/dm}^3$ iar $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^l = 0,9998 \text{ Kg/dm}^3$ iar $\Delta t_s = 22 \text{ u.e.}$

Rezolvare

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^s = \frac{(18 \text{ g/mol})(10^{-3} \text{ Kg/g})}{0,9168 \text{ Kg/dm}^3} = 19,634 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol}$$

$$V_{H_2O}^l = \frac{(18 \text{ g/mol})(10^{-3} \text{ kg/g})}{0,9998 \text{ kg/dm}^3} = 18,004 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{sl} &= - \frac{(22 \text{ J/mol} \cdot \text{K})}{(18,004 - 19,634) 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol}} = -13,491 \cdot 10^3 \text{ J/dm}^3 \\ &= - (13,491 \cdot 10^3 \text{ J/dm}^3) \frac{(0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K})}{(8,314 \text{ J/mol K})} \\ &= -133,06 \text{ atm/K} \end{aligned}$$

Exemplu 137

Să se calculeze variația de presiune pe grad în punctul triplu pentru echilibrul $H_2O^l \rightleftharpoons H_2O^v$ dacă entalpia de vaporizare este, în acest punct, 44998 J/mol iar presiunea în acest punct, este de 4,585 mm Hg.

Rezolvare

Din problema precedentă $V_{H_2O}^l = 18,004 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol}$ și

$$V_{H_2O}^v = 22,414 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \frac{760 \text{ mm Hg}}{4,585 \text{ mm Hg}} = 3,715 \cdot 10^3 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

aga că :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{lv} &= \frac{(44998 \text{ J/mol})}{(273,16 \text{ K})(3715 - 18)(\text{dm}^3/\text{mol})} \times \frac{(0,082 \text{ atm dm}^3/\text{mol K})}{(8,314 \text{ J/mol K})} \\ &= 4,394 \cdot 10^{-4} \text{ atm/K} \end{aligned}$$

Exemplu 138

Să se calculeze variația de presiune pe grad pentru echilibrul de sublimare al apei $H_2O^s \rightleftharpoons H_2O^v$ dacă $\Delta H^{\text{sub}} = 50999,3 \text{ J/mol}$ folosind datele de volum din exemplele precedente.

Rezolvare

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{sv} &= \frac{50999 \text{ J/mol}}{(273,16 \text{ K})(3715 - 19,634)(\text{dm}^3/\text{mol})} \times \frac{(0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K})}{8,314 \text{ J/mol K}} \\ &= 4,983 \cdot 10^{-4} \text{ atm/K} \end{aligned}$$

Din primul exemplu de mai sus, în care $\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{sl} = -133,06 \text{ atm/K}$ se poate calcula efectul presiunii atmosferice asupra scăderii punctului de cristalizare :

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{\Delta P}{\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{sl}} = \frac{(760 - 4,585)(\text{mmHg})(1 \text{ atm}/760 \text{ mm Hg})}{(-133,06 \text{ atm/K})} \quad (600) \\ &= -0,00747 \text{ K} \approx -0,01 \text{ K} \end{aligned}$$

de unde rezultă că temperatura de cristalizare a gheții la $P = 1 \text{ atm}$ este cu $0,01 \text{ K}$ sub punctul triplu, adică este $273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ și înseamnă temperatura de cristalizare a gheții din apă saturată cu aer la 1 atm (se spune saturată cu aer pentru că la valoarea de $0,00747$ se adaugă o contribuție Gibbs-Poynting de $0,0024$ - care se va discuta mai departe).

Această scădere a temperaturii de cristalizare cu mărirea presiunii, datorită densității mai mici a gheții decât a lichidului, are o importanță deosebită.

Se știe că gheața plutește pe apă ceea ce explică plutirea ghețarilor și deci menținerea vieții în apă.

Fenomene ca alunecarea pe gheață cu sania, schiuri, patine sau curgerea ghețarilor în zona alpină, se explică pe baza ecuației (600).

Spre exemplu pentru un patinator cu masa $m = 80 \text{ Kg}$, cu patine având o suprafață de contact de $0,3 \text{ cm}^2 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$, presiunea exercitată asupra gheții va fi :

$$P = \frac{F}{S} = \frac{mg}{S} = \frac{80 \text{ kg} \cdot 9,8 \text{ m/s}^2}{3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2} = 261,333 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$= (261,333 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2) (1 \text{ atm} / 1,01325 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2) = 257,9 \text{ atm}$$

La această valoare a presiunii, ΔT din ecuația (600) corespunde la valoarea :

$$\Delta T = \frac{(257,9 - 1) \text{ (atm)}}{-133,06 \text{ atm/K}} = -1,93 \text{ K}$$

deci o scădere cu $1,93$ grade a temperaturii de cristalizare a gheții. Deci la $-1,93^\circ\text{C}$ este posibilă apariția unui strat de lichid, care explică alunecarea pe gheață. Grosimea acestui strat este 10^{-5} - 10^{-6} cm la temperatura de echilibru și scade exponențial până la dispariție completă la -30°C ; deci se poate patina, schia până la -30°C .

Ecuația Clapeyron permite calculul mărimii $\Delta P / \Delta T$ de

echilibru spre exemplu în punctul de fierbere al sistemului monocomponent.

Exemplu 139

Să se calculeze $\Delta P / \Delta T$ în punctul normal de fierbere știind că densitățile apei lichide și a vaporilor de apă, în acest punct, sunt $0,958$ și $5,98 \cdot 10^{-4} \text{ Kg/dm}^3$, iar variația de entropie este $108,99 \text{ j/mol, K}$.

Rezolvare

$$v^l = \frac{M}{\rho^l} = \frac{18 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/mol}}{0,958 \text{ Kg/dm}^3} = 18,79 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol}$$

$$v^v = \frac{18 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/mol}}{5,98 \cdot 10^{-4} \text{ Kg/dm}^3} = 30100 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta^s V}{v^v - v^l} = \frac{108,99 \text{ j/mol, K}}{(30.100 - 0,0188) \text{ dm}^3/\text{mol}} = 3,6233 \text{ j/dm}^3, \text{ K}$$

și ΔP (pentru $\Delta T = 1 \text{ K}$) este :

$$\begin{aligned} \Delta P &= (3,6233 \text{ j/dm}^3, \text{ K})(1 \text{ K}) = 3,6233 \text{ j/dm}^3 = \\ &= (3,6233 \cdot \text{Kg m/s}^2 \cdot \text{m}) / 10^{-3} \text{ m}^3 \\ &= (3,6233 \cdot 10^3 \text{ Kg m}^2/\text{s}^2 \cdot \text{m}^3) = 3,6233 \cdot 10^3 \text{ Kg m/s}^2 \cdot \text{m}^2 \\ &= (3,6233 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2) = (3,6233 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2)(1 \text{ atm} / 1,01325 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2) \\ &= \frac{3,6233 \cdot 10^{-2}}{1,01325} \text{ atm} = 3,57 \cdot 10^{-2} \text{ atm} = 0,0357 \text{ atm} \\ &= 27,132 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

Ecuția Clapeyron (598-599) poate fi ușor integrată pentru diverse transformări de faze, la echilibru, și se pot obține următoarele tipuri de ecuații în cazul echilibrului de fază solid-lichid

$$\left(\frac{dP}{dT} \right) = \left(\frac{\Delta^s H}{T_t \Delta^s V} \right) \quad (601)$$

care prin integrare conduce la :

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta^s H}{\Delta^s V} \ln \frac{T_{t2}}{T_{t1}} \quad (602)$$

presupunând că $\Delta^s H$ și $\Delta^s V$ nu depind de temperatură în intervalul

$$T_{t_2} - T_{t_1}.$$

3.12.4.2. Ecuatia Clausius-Clapeyron.

În cazul echilibrului fază condensată-vapori, din ecuația Clapeyron se obține ecuația Clausius-Clapeyron, presupunând, în plus, că volumul molar al vaporilor este mult mai mare decât al solidelor sau lichidelor și că vaporii au comportare de gaz ideal:

$$\Delta V = v^v - v^s \approx v^v = RT/P$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{\Delta H}{T \cdot \frac{RT}{P}} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} \quad (603)$$

din care :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (604)$$

În care ΔH poate fi entalpia de vaporizare sau sublimare. Din integrarea ecuației (604) se obține :

$$\ln P_2 = \ln P_1 + \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] = \ln P_1 + \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \right] \quad (605)$$

Dacă $T_1 = T_0$ este punctul normal de fierbere la $P = 1$ atm sau $T_1 = T_0$ - temperatura de sublimare la $P = 1$ atm, ecuația (605) se transformă în

$$\ln P = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{T - T_0}{T T_0} \right] = \frac{\Delta H}{RT_0} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (606)$$

Din reprezentarea lui $\ln P = f(1/T)$ se poate obține căldura molară de vaporizare sau de sublimare :

De foarte multe ori ecuația (606) se scrie în forma

$$\lg P = \frac{\Delta H}{2,303 RT_0} - \frac{\Delta H}{2,303 RT} = A - \frac{B}{T} = A - \frac{B}{273,16 + t} \quad (607)$$

Atunci când valoarea 273,16 de la numitor se înlocuiește printr-o constantă C se obține ecuația Antoine, una din cele mai utilizate ecuații în calcularea presiunii de vapori a lichidelor pure

$$\lg P \text{ (mm Hg)} = A - \frac{B}{t + C} \quad (608)$$

parametrii A, B și C fiind tabelați.

Ecuatia (605) a fost obținută presupunând că : $v^v \gg v^{\ell,6}$ că vaporii au comportare ideală și că ΔH este independentă de temperatură.

Dacă prima presupunere este acceptabilă, ipotezele (2) și (3) nu sunt, în general, respectate : vaporii nu se comportă niciodată ideal, iar ΔH descrește cu creșterea temperaturii și devine zero în punctul critic.

Dacă considerăm :

$$\Delta v = v^v - v^{\ell} = v^v \left(1 - \frac{v^{\ell}}{v^v}\right) = \frac{Z RT}{P} \left(1 - \frac{v^{\ell}}{v^v}\right) \quad (609)$$

unde Z este factorul de compresibilitate al vaporilor și este funcție de T și P.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T} \cdot \frac{1}{\frac{Z RT}{P} (1 - v^{\ell}/v^v)} \quad (610)$$

din care :

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{ZR(1 - v^{\ell}/v^v)} \frac{dT}{T^2} \quad (611)$$

sau

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = \frac{\Delta H}{ZR(1 - v^{\ell}/v^v)} \quad (612)$$

în care Z variază de la valoarea $Z=1$ pentru $P = 0$ la valoarea 0,2 la P_c . În mod similar $1 - v^{\ell}/v^v$ variază, în același interval de presiune, de la 1 la zero iar ΔH scade brusc de la o valoare finită la zero în punctul critic.

Deci, cu creșterea temperaturii și numitorul și numărătorul ecuației (610) descreșc iar consecința acestui efect este că se obține o linie dreaptă în reprezentarea $\ln P = f(1/T)$.

Exemplu 140

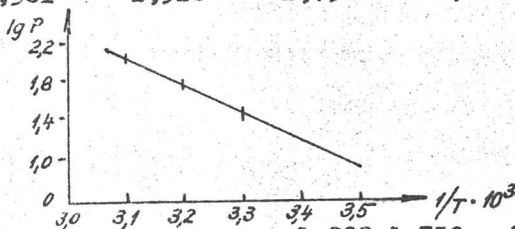
Se dau următoarele date experimentale pentru sistemul monocomponent - H_2O . Să se calculeze căldura molară de vaporizare.

$t(^{\circ}C)$	25,2	30,6	40,4	46,4	52,0
$P(mmHg)$	24,04	32,93	56,51	77,21	102,09

Rezolvare

Se calculează : $\lg P$ și $1/T \cdot 10^3$ și se reprezintă grafic $\lg P = f(1/T)$

$1/T \cdot 10^3$	3,353	3,294	3,191	3,131	3,077
$\lg P$	1,381	1,518	1,752	1,888	2,009



Panta acestei drepte este : $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1,888 - 1,752}{3,131 - 3,191} \cdot 10^3 = - \frac{0,136}{0,06} \cdot 10^3 \text{ K} = -2,1 \cdot 10^3 \text{ K}$

$$\Delta H = -2,303 R \operatorname{tg} \alpha = -2,303 (8,314 \text{ J/K, mol}) (-2,1 \cdot 10^3 \text{ K}) = 40,209 \cdot 10^3 \text{ J/mol.}$$

Exemplu 141

Să se calculeze căldura de sublimare a CO_2 solid din următoarele date experimentale :

$P(mm \text{ Hg})$	10	40	100	400	760
$t(^{\circ}C)$	-119,5	-119,6	-102,2	-85,7	-78,2

Rezolvare

Se folosește relația $\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{2,303 R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$

sau reprezentare grafică.

$$\Delta_{\text{sub}}^H = \frac{2,303 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{2,303 (8,314 \text{ J/mol, K}) (153,5 \text{ K}) (174,4 \text{ K})}{(174,4 - 153,5) \text{ K}} \lg \frac{40}{10} = 13018,44 \text{ J/mol}$$

Exemplu 142

Să se calculeze presiunea de vapori a toluenului la $100^{\circ}C$ dacă toluenul respectă regula Trouton în punctul său normal de fierbere de $110,62^{\circ}C$.

Rezolvare

$$\Delta^{\text{v}}S = -\frac{\Delta^{\text{v}}V}{T_f} = 21 \text{ cal/mol}, K = 87,8 \text{ j/mol}$$

din care $\Delta^{\text{v}}H = \Delta^{\text{v}}S \cdot T_f = (87,78 \text{ j/mol}, K)(383,78 \text{ K}) = 33,688 \text{ j/mol}$
 Pentru calcularea presiunii de vapori se folosește relația :

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\lg \frac{P_2}{1 \text{ atm}} = \frac{(33,688 \text{ j/mol})}{(8,314 \text{ j/molK}) \cdot 2,303} \left[\frac{1}{383,78} - \frac{1}{373,16} \right] (K^{-1})$$

$$= -0,13037$$

$$P_2 = 0,7407 \text{ atm.}$$

Exemplu 143

Presiunea de vapori a unui lichid este exprimată prin ecuația :

$$\lg P = 6,2512 - 1526,2 T^{-1} - 41264,4 T^{-2} \text{ cu } P(\text{mm Hg})$$

Densitățile lichidului și vaporilor sunt $0,752 \text{ Kg/dm}^3$ și $2,14 \cdot 10^{-4} \text{ Kg/dm}^3$. Dacă greutatea moleculară a lichidului este

40 g/mol să se calculeze căldura de vaporizare la 478,5, punctul normal de fierbere.

Rezolvare

Se folosește ecuația

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta^{\text{v}}H}{T_f \Delta V}$$

Deoarece presiunea de stare standard este exprimată în atmosfere, este convenabil ca ecuația de mai sus, care ne dă presiunea în mm Hg, să fie transformată în așa fel încât să dea presiunea în atm.

$$\lg P (\text{atm}) = \lg P (\text{mm Hg}) - \lg (760 \text{ mm/atm})$$

dar cum :

$$\frac{d \lg P(\text{atm})}{dT} = \frac{d \lg P(\text{mm})}{dT}$$

înseamnă că nu are nici o importanță cum se exprimă P.

$$\frac{d \lg P}{dT} = \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \left[\frac{1526,2}{T^2} + \frac{82528,8}{T^3} \right]$$

Din care

$$\frac{dP}{dT} = (1 \text{ atm}) \left[\frac{1526,2}{(478,5)^2} + \frac{82528,8}{(478,5)^3} \right] = 7,419 \cdot 10^{-3} \text{ atm/K}$$

$$v^{\ell} = \frac{(40 \text{ g/mol})(10^{-3} \text{ Kg/g})}{0,752 \text{ Kg/dm}^3} = 53,19 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol}$$

$$v^v = \frac{(40 \text{ g/mol})(10^{-3} \text{ Kg/g})}{2,14 \cdot 10^{-4} \text{ Kg/dm}^3} = 186,92 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta v = 186,92 - 0,053 = 186,867 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

și

$$\begin{aligned} \Delta^v H &= T \Delta v \frac{dP}{dT} = (478,5 \text{ K})(186,867 \text{ dm}^3/\text{mol})(7,419 \cdot 10^3 \text{ atm/K}) = \\ &= 663,38 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol} = (663,38 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ atm/mol})(101325 \text{ J/atm.m}^3) \\ &= 67,22 \text{ KJ/mol.} \end{aligned}$$

3.12.4.3. Ecuatia Gibbs Poynting

În cazul în care asupra unui lichid se exercită o presiune cu un piston sau cu un gaz inert, care nu se dizolvă în lichid, presiunea de vapori a lichidului se modifică. Faza de gaz este acum constituită din component și gazul inert. La echilibru, potențialul chimic al componentului trebuie să fie identic în cele două faze adică $\mu_c^g = \mu_c^{\ell}$. Presiunea exterioară se modifică, în urma introducerii gazului inert, de la P la $P + dP$, iar presiunea de vapori de la P^0 la $P^0 + dP^0$.

Rezultă că :

$$d\mu^{\ell} = d\mu^g \text{ pentru } T = \text{constant} \quad (613)$$

$$\text{adică} \quad v^{\ell} dP = v^g dP^0 \quad (614)$$

care este ecuația Gibbs-Poynting.

Dacă se consideră că gazul are comportare ideală și că lichidul este incompresibil, se obține :

$$v^{\ell} dP = RT \frac{dP^0}{P^0} \quad (615)$$

din care :

$$\ln \frac{P_2^0}{P_1^0} = \frac{v^{\ell} (P_2 - P_1)}{RT} \quad (616)$$

Deci în prezența gazului inert presiunea de vapori crește întotdeauna. Această corecție este mică, dar devine semnificativă la presiuni mari.

Spre exemplu, presiunea de vapori a apei la 25°C este 23,76 mm Hg dar în prezența aerului, la 1 atm, presiunea devine :

$$2,303 \lg \frac{P_2^0}{23,76} = \frac{V^{\ell} \Delta P}{RT} = \frac{(0,018 \text{ dm}^3/\text{mol})(1 \text{ atm})}{(0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K})(298,15 \text{ K})} = 7,36 \cdot 10^{-5}$$

din care $P_2^0 = 23,774 \text{ mm Hg}$, deci o creștere de 0,014.

Exemplu 144

Densitatea etanolului la 35°C este 0,7767 Kg/dm³ iar presiunea sa de vapori este 100 mm Hg. Să se calculeze presiunea de vapori a etanolului dacă se adaugă N₂ până când presiunea devine 100 atm.

Rezolvare

Presiunea etanolului în atmosfere la 35°C este

$$P_1 = \frac{100 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} = 0,133 \text{ atm}$$

În același timp

$$V_1^{\ell} = \frac{M}{\rho} = \frac{(46 \text{ g/mol})(10^{-3} \text{ Kg/g})}{(0,7767 \text{ Kg/dm}^3)} = 59,225 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol}$$

Ecuația Gibbs-Poynting dă :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{V^{\ell} \Delta P}{RT} = \frac{(59,225 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol})(100-0) \text{ atm}}{(0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K})(308,15 \text{ K})} = 0,234$$

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{0,234} = 1,2636$$

de unde :

$$P_2 = 100 \times 1,2636 = 126,36 \text{ mm Hg}$$

3.12.5. Echilibru de fază în sisteme bicomponente.

Sistemele lichide pot fi împărțite în trei mari categorii: sisteme lichide cu miscibilitate completă - lichide care formează soluții în tot intervalul de concentrație -, sisteme lichide cu miscibilitate parțială pe un anumit domeniu de concentrație și sisteme lichide nemiscibile.

În sisteme bicomponente legea fazelor stabilește că varianța este :

$$F = 2 - P + 2 = 4 - P \quad (617)$$

În cazul echilibrului lichid-vapori $P = 2$ și sistemul este bivariant. Adică echilibrul este definit dacă se cunosc câte doi parametri (P, T) , (P, x) , (T, x) sau (P, y) , (T, y) . Asta înseamnă că fixarea temperaturii și a presiunii determină compoziția fazei lichide și a fazei de vapori sau fixarea presiunii și a compoziției fazei lichide determină valoarea temperaturii și a compoziției fazei vapori.

Echilibrele lichid-vapori pot fi caracterizate prin ecuațiile presiunilor de vapori sau a temperaturilor de fierbere ale sistemelor în funcție de compoziția fazei lichide sau a fazei de vapori, prin coeficienții de activitate ai fazei lichide, sau coeficienții de fugacitate ai fazei de gaz, prin volatilitatea componentului în amestec, definită de $v_i = \gamma_i^L \cdot P_i^\circ$ și prin volatilitate relativă, α_{12} , definită ca :

$$\alpha_{12} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\gamma_1^L P_1^\circ}{\gamma_2^L P_2^\circ} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} = \frac{K_1}{K_2} \quad (618)$$

În care $K_i = y_i/x_i$ se numește raport de echilibru și arată cum se distribuie componentul i în cele două faze, faza lichidă și faza vapori. În cazul soluțiilor ideale, $\alpha_{12} = P_1^\circ/P_2^\circ$.

Cum, prin definiție :

$$\Delta G^0 = RT \ln \frac{f_i^g}{f_i^l} = RT \ln \frac{p_i^g y_i}{p_i^l x_i} = RT \ln K_i \quad (619)$$

rezultă că :

$$K_i = e^{-\Delta G^0/RT} \quad (620)$$

K_i poate înregistra următoarele valori :

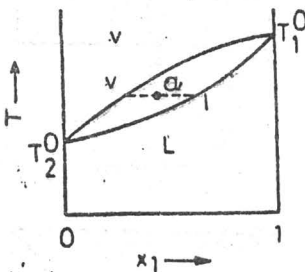
a) pentru soluții ideale și fază de vapori ideală

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^0}{P} \quad , \text{ deoarece } y_i P = x_i \cdot p_i^0$$

b) $K = 1$ în următoarele condiții : atunci când se atinge o temperatură de echilibru a sistemului pentru care $p_i^0 = P$;
 în punctul critic, ca punct limită al curbei de echilibru
 și deasemenea în cazul azeotropilor pentru care $x_i = y_i$.

Echilibrele de fază lichid-vapori se reprezintă în diagrame $T = T(x, y)$, $P = P(x, y)$ sau $y = f(x)$.

În aceste diagrame de fază, în regiunile de coexistență a fazei lichide și a fazei de vapori, compozițiile fazei lichide și a fazei de vapori pot fi calculate cu regula pârghiilor.



Dacă se ia un punct oarecare "a" în regiunea de coexistență a celor două faze și se desenează o linie orizontală, care întâlnește curba vaporilor și a lichidului în punctele v respectiv l, raportul cantității fazei lichide și a fazei de vapori este dat de :

Fig. 39 Diagrama de fază a echilibrului lichid-vapori.

$$\frac{n^l}{n^v} = \frac{av}{al} \quad (621)$$

3.12.5.1. Echilibrul izoterm lichid-vapori în sisteme lichide complet miscibile.

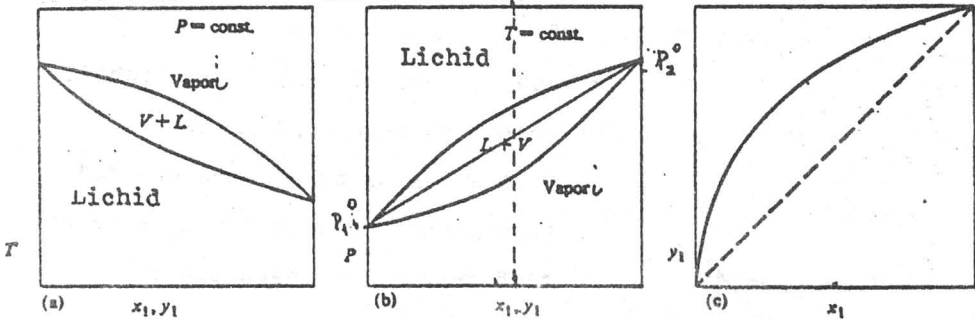
Schema generală a procesului este :



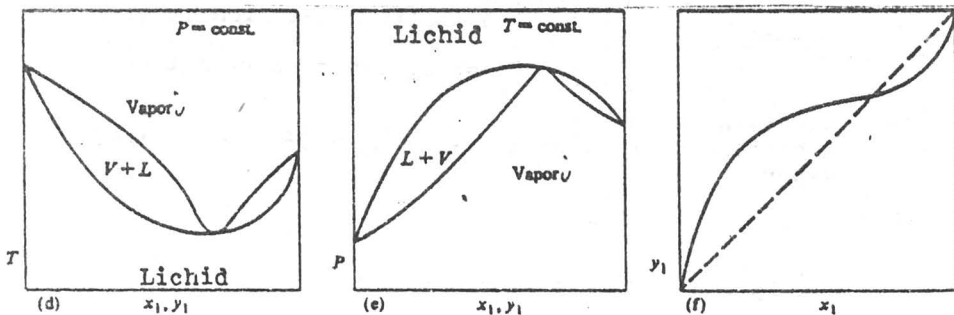
Echilibrele izoterme lichid-vapori se reprezintă, în cazul sistemelor binare prin diagrame $P = P(x, y)$ ca în figura 40, I, b.

Fig. 40 Tipuri de diagrame de fază lichid-vapori : T-x, P-x, x-y .

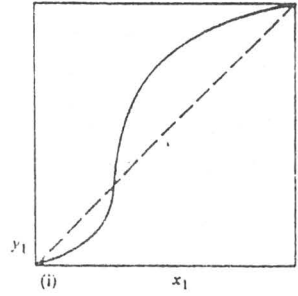
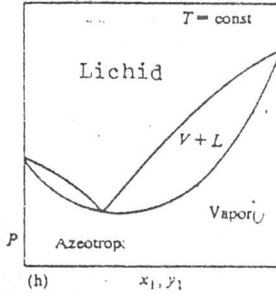
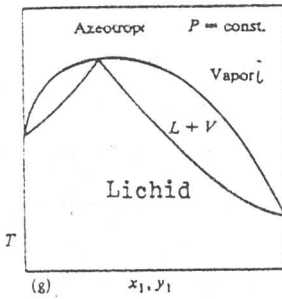
I. Sisteme cu puncte de fierbere intermediare care respectă legea Raoult.



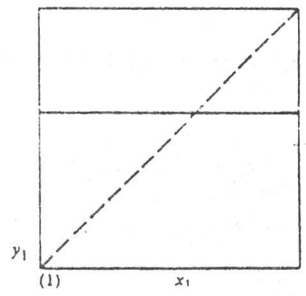
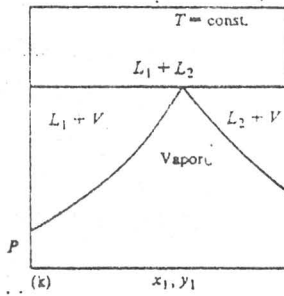
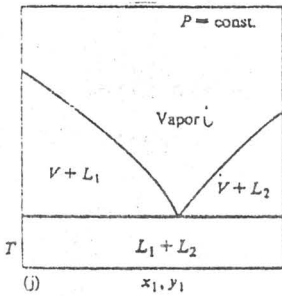
II. Sisteme având azeotrope cu minim



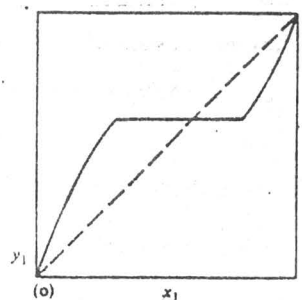
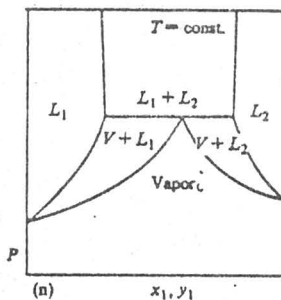
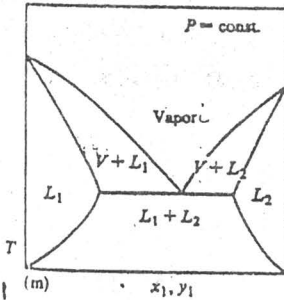
III. Sisteme având azeotrope cu maxim



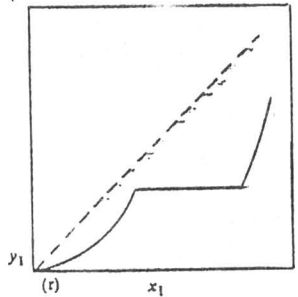
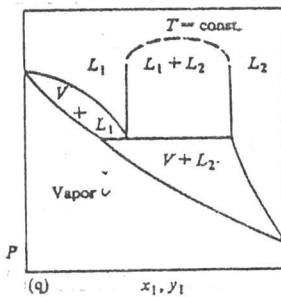
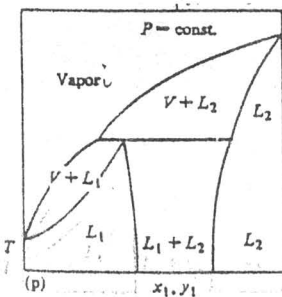
IV. Sisteme cu faze lichide imiscibile



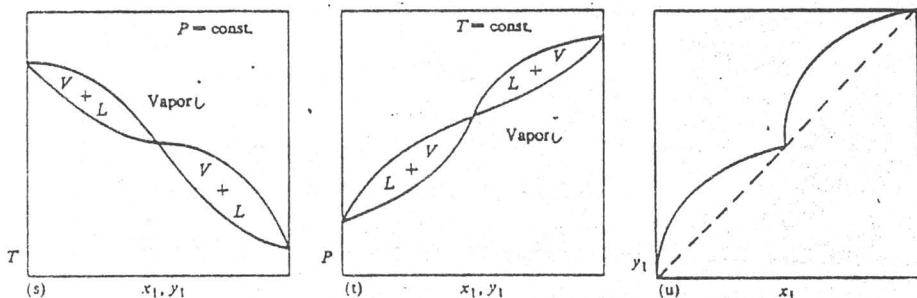
V. Sisteme cu faze lichide parțial miscibile



VI. Sisteme cu faze imiscibile la temperaturi între temperaturile de condensare ale componentilor.



VII. Sisteme formând compuşii intermolecularari cu puncte de fierbere între cele ale componentilor puri.



Dacă soluția lichidă, deci faza lichidă, are comportare ideală, componentii respectă legea Raoult; adică :

$P_1 = x_1 P_1^0$ și $P_2 = x_2 P_2^0$, ecuația presiunii totale fiind :

$$P = P_1 + P_2 = (1-x_2)P_1^0 + x_2 P_2^0 = P_1^0 + x_2(P_2^0 - P_1^0) \quad (622)$$

deci presiunile parțiale ale celor doi componenți și presiunea totală sunt funcții liniare de compoziție. Ecuația (622) este o linie dreaptă și reprezintă ecuația curbei de fierbere sau a curbei lichidului. (dreapta $P_1^0 P_2^0$ din Fig. 40, I, b)

Curba presiunii totale în funcție de compoziția vaporilor, sau, pur și simplu, curba vaporilor se obține în felul următor :

$P_1 = y_1 \cdot P$ și $P_2 = y_2 P$; în același timp

$$P_1 = x_1 P_1^0 = (1-x_2)P_1^0 = y_1 P = (1-y_2) P \quad \text{și} \quad x_2 P_2^0 = y_2 P$$

care se prelucrează :

$$(1-x_2) = (1-y_2) \frac{P}{P_1^0} \quad \text{și} \quad x_2 = y_2 \frac{P}{P_2^0} \quad (623)$$

și se elimină x_2 între cele două egalități (623)

$$1-y_2 \frac{P}{P_2^0} = \frac{P}{P_1^0} - y_2 \frac{P}{P_1^0} \quad (624)$$

$$P_1^0 P_2^0 = P [P_1^0 y_2 + P_2^0 - y_2 P_2^0] = P [P_2^0 + y_2 (P_1^0 - P_2^0)] \quad (625)$$

din care :

$$P = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_2^0 + y_2 (P_1^0 - P_2^0)} \quad (626)$$

$$\text{iar}^x \quad \frac{1}{P} = \frac{1}{P_1^0} + y_2 \left(\frac{1}{P_2^0} - \frac{1}{P_1^0} \right) \quad (627)$$

ecuație care în reprezentarea p-y corespunde unei hiperbole între P_1^0 și P_2^0 . Deasupra curbei P-x (622) sistemul se găsește în stare lichidă, sub curba P-y (626) sistemul este în stare de vapori ; iar între cele două curbe se găsește un amestec eterogen de lichid și vapori, în cantități relative stabilite de regula pîrghiei.

În cazul în care soluția lichidă este reală se introduc coeficienții de activitate ai componentilor lichizi definiți în raport cu convenția simetrică, adică :

$$P = x_1 \gamma_1^L P_1^0 + x_2 \gamma_2^L P_2^0 = P_1^0 \gamma_1^L + x_2 (\gamma_2^L P_2^0 - \gamma_1^L P_1^0), \quad (628)$$

dacă faza de vapori are comportare ideală.

În cazul în care și vaporii au comportare reală se introduc valorile coeficienților de fugacitate pentru corectarea comportării de gaz real.

Pentru componentul 1, presiunea parțială este :

$$P_1 = x_1 \cdot \gamma_1^L P_1^0 = (1-x_2) \gamma_1^L P_1^0 = y_1 \gamma_1^G P = (1-y_2) \gamma_1^G P \quad (629)$$

și pentru componentul 2 se scrie :

$$P_2 = x_2 \gamma_2^L P_2^0 = y_2 \gamma_2^G P \quad (630)$$

Dacă ecuația (628) descrie curba de fierbere sau curba lichidului, curba vaporilor se găsește prin eliminarea lui x_2 între ecuațiile (629) și (630) :

$$x_2 = y_2 \gamma_2^G P / \gamma_2^L P_2^0 \quad (631)$$

și

$$(1-y_2 \frac{\gamma_2^G}{\gamma_2^L} \frac{P}{P_2^0}) \gamma_1^L P_1^0 = (1-y_2) \gamma_1^G P \quad (632)$$

care se prelucurează

$$(\gamma_2^L P_2^0 - y_2 \gamma_2^G P) \gamma_1^L P_1^0 = (1-y_2) \gamma_1^G \gamma_2^L P_2^0 P_1^0 \quad (633)$$

$$\gamma_1^L \gamma_2^L P_1^0 P_2^0 - \gamma_1^L \gamma_2^G P_1^0 P_2^0 y_2 = \gamma_1^G \gamma_2^L P_2^0 P_1^0 - \gamma_1^G \gamma_2^L P_2^0 P_1^0 y_2 \quad (634)$$

$$p_1^L p_2^L P_1^O P_2^O = P \left[p_1^G p_2^L P_2^O + y_2 (p_1^L p_2^G P_1^O - p_1^G p_2^L P_2^O) \right] \quad (635)$$

din care .

$$\begin{aligned} P &= \frac{p_1^L p_2^L P_1^O P_2^O}{p_1^G p_2^L P_2^O + y_2 (p_1^L p_2^G P_1^O - p_1^G p_2^L P_2^O)} \\ &= \frac{p_1^L P_1^O P_2^O}{p_1^G P_2^O + y_2 \left(\frac{p_1^L}{p_2^L} p_2^G P_1^O - \frac{p_1^L}{p_2^L} \right)} \\ &= \frac{p_1^L P_1^O P_2^O}{p_1^G P_2^O + y_2 \frac{p_1^L}{p_2^L} (p_2^G P_1^O - p_1^G P_2^O)} \end{aligned} \quad (636)$$

iar :

$$\begin{aligned} \frac{1}{P} &= \frac{p_1^G P_2^O + y_2 \frac{p_1^L}{p_2^L} (p_2^G P_1^O - p_1^G P_2^O)}{p_1^L P_1^O P_2^O} = \\ &= \frac{p_1^G}{p_1^L} \frac{1}{P_1^O} + y_2 \left(\frac{1}{P_2^O} \frac{p_2^G}{p_2^L} - \frac{1}{P_1^O} \frac{p_1^G}{p_1^L} \right) \end{aligned} \quad (637)$$

care este ecuația unei hiperbole.

Exemplu 145

O soluție echimoleculară de benzen și toluen se vaporizează integral și izoterm la $t = 90^\circ\text{C}$. Să se calculeze presiunea de vapori la începutul și sfârșitul vaporizării dacă $P_{\text{C}_6\text{H}_6}^O = 1008$ și $P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} = 404$ mm Hg la 90°C .

Rezolvare

Presiunea de vapori la începutul vaporizării corespunde ($x_1 = x_2 = 0,5$) la :

$$P = x_1 P_1^O + x_2 P_2^O = 0,5(1008 + 404) = 706 \text{ mm Hg}$$

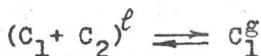
Presiunea la sfârșitul vaporizării se calculează observând și că $y_1 = y_2 = 0,5$, adică

$$P = \frac{P_1^O P_2^O}{P_1^O - (P_1^O - P_2^O) y_1} = \frac{1008 \cdot 404}{1008 - (1008 - 404) \cdot 0,5} = 576 \text{ mm Hg}$$

Dacă privim diagrama din figura 40, procesul corespunde la o dreaptă verticală, în domeniul eterogen lichid-vapori, cuprins între dreapta $P(x)$ și hiperbola $P(y)$.

3.12.5.2. Echilibrul izobar lichid-vapori în sisteme cu miscibilitate totală. Efect ebullioscopic. Determinarea masei moleculare a substanței dizolvate. Determinarea coeficientului de activitate

Se consideră un echilibru de fază schematizat prin :



în care soluția formată din C_1 și C_2 conține un component volatil, care nu este prezent și în fază de vapori. Se consideră soluția perfectă sau ideal diluată.

În general, un lichid începe să fiarbă atunci când presiunea vaporilor lui saturați devine egală cu presiunea exterioară sistemului. În echilibru considerat mai sus faza de vapori de deasupra soluției conține numai solvent pur, așa că în concordanță cu legea Raoult, presiunea de vapori a soluției va fi întotdeauna mai mică decât a solventului pur, la aceeași temperatură.

Scrisă pentru solventul 1, legea lui Raoult este :

$$P_1 = P_1^0 x_1 \quad \text{și} \quad \ln P_1 = \ln P_1^0 + \ln x_1 \quad (638)$$

Cum presiunea vaporilor saturați devine egală cu presiunea exterioară, să presupunem că această presiune este 1 atm.

Prin diferențierea ecuației de mai sus în raport cu temperatura se obține :

$$\frac{d \ln P_1}{dT} = \frac{d \ln P}{dT} = \frac{d \ln P_1^0}{dT} + \frac{d \ln x_1}{dT} = 0 \quad (639)$$

Correspondența ecuației Clausius-Clapeyron :

$$\frac{d \ln P_1^0}{dT} = \frac{\Delta^V H}{RT^2} = - \frac{d \ln x_1}{dT} = - \frac{d \ln(1-x_2)}{dT} \quad (640)$$

Integrarea ecuației (640) între punctul normal de fierbere al solventului pur, T_1^0 și temperatura de fierbere a soluției, T , presupunând $\Delta^V H$ constantă în acest interval de temperatură,

conduce la :

$$\ln(1-x_2) = + \frac{\Delta^V_H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right] = - \frac{\Delta^V_H}{R} \frac{T-T_1^0}{T T_1^0} \quad (641)$$

Valoarea lui x_2 este foarte mică pentru că soluția este diluată și atunci se dezvoltă în serie $\ln(1-x_2)$

$$-\ln(1-x_2) = x_2 + \frac{x_2^2}{2} + \frac{x_2^3}{3} + \dots$$

În același timp, deoarece diferența $T-T_1^0$ este mică putem presupune că produsul $TT_1^0 = T_1^{02}$, așa ca (641) devine

$$x_2 = \frac{\Delta^V_H}{R} \frac{T-T_1^0}{(T_1^0)^2}$$

Se notează cu $\Delta T = T-T_1^0$, care reprezintă creșterea temperaturii de fierbere a soluției în raport cu temperatura de fierbere a solventului pur.

$$\Delta T = \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta^V_{H_1^0}} \cdot x_2 \quad (643)$$

Creșterea ebulliometrică, ΔT , nu depinde de natura substanței dizolvate, ci numai de fracția molară a acesteia, deci este o mărime coligativă.

În același timp :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{m}{m + \frac{1000}{M_1}} = \frac{mM_1 \cdot 10^{-3}}{1+mM_1 \cdot 10^{-3}} = mM_1 \cdot 10^{-3} \quad (651)$$

și

$$\Delta T = \frac{R(T_1^0)^2 \cdot M_1}{1000 \Delta^V_{H_1^0}} \cdot m = K_e \cdot m \quad (644)$$

care arată că, creșterea ebulliometrică este proporțională cu molaritatea soluției. Constanta ebulioscopică, K_e , depinde numai de mărimile caracteristice solventului.

În tabelul 15 sunt indicate valori ale constantelor ebulioscopice ale unor solvenți organici și anorganici.

Tabel 15

Constante ebullioscopice

Solvent	$T_f(K)$ la $P=1\text{atm}$	$\Delta^V H$ (cal/g)	K_e (calc)	K_e (exp)
H_2O	373,2	539,4	0,513	0,529
CH_3OH	337,9	267,5	0,83	0,84
C_2H_5OH	351,4	204,0	1,21	1,20
$(CH_3)_2CO$	329,2	122,1	1,762	1,42
C_2H_5OCH	307,8	120,37	2,25	2,40
C_6H_6	353,3	94,5	2,62	2,61-2,64
$CHCl_3$	334,4	59,0	3,802	3,760
CCl_4	351,7	46,4	5,64	5,5
Camfor	477,2	-	-	6,09

Măsurătorile ebulliometrice permit determinarea masei moleculare a substanței dizolvate. Astfel pentru prepararea unei soluții molale se dizolvă m moli de substanță în 1000 g solvent; pentru o soluție de molalitate W_2/M_2 se utilizează W_1 g solvent, adică :

$$m = \frac{1000 W_2}{M_2 W_1}$$

și ecuația (644) devine :

$$M_2 = K_e \cdot \frac{1000}{\Delta T} \times \frac{W_2}{W_1} \quad (645)$$

Exemplu 146

5 g de substanță nevolatilă, de masă moleculară 140 g/mol, se dizolvă în 250 g apă. Să se calculeze creșterea punctului de fierbere al apei, știind că $\Delta^V H_{H_2O} = 40,66 \text{ kJ/mol}$.

Rezolvare

$$n_1 = \frac{250 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 13,889 \text{ moli} ; \quad n_2 = \frac{5 \text{ g}}{140 \text{ g/mol}} = 0,036 \text{ moli}$$

$$x_1 = \frac{13,889}{13,889 + 0,036} = 0,9974$$

Ecuația (641) se poate scrie în forma :

$$\ln x_1 = - \frac{\Delta^V H}{R} \frac{\Delta T_f}{T_f^2} \quad \text{din care :}$$

$$\Delta T_f = - \frac{RT_f^2 \ln x_1}{\Delta^V H_1} = - \frac{(8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(373\text{K})^2}{(40660 \text{ J/mol})} \ln 0,9974 = 0,0741 \text{ K}$$

Aceeași valoare ΔT_f se poate calcula cu ecuația (644)

$$\Delta T_f = K_e \cdot m$$

Pentru apa : K_e , din tabelul 16, este $K_e = 0,513 \text{ K/mol}$.

$$\Delta T_f = 0,513 \cdot m$$

$$m = \frac{5 \text{ g}}{140 \text{ g/mol}} \frac{1000 \text{ g}}{250 \text{ g}} = 0,143 \text{ moli}$$

$$\Delta T_f = (0,513 \text{ K/mol})(0,143 \text{ moli}) = 0,0734 \text{ K}$$

Diferența între cele două valori este mică, 0,0007, pentru că soluția este foarte diluată. În cazul soluțiilor mai concentrate diferența devine mai mare.

Pentru calcularea coeficientului de activitate al solven-
tului folosind metoda punctului de fierbere se poate folosi
ecuația (641) scrisă în forma :

$$\ln a_1 = \frac{\Delta^V H_1^0}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right] = - \frac{\Delta^V H_1^0}{R} \frac{\Delta T}{(T_1^0)^2} \quad (646)$$

Exemplu 147

Să se calculeze coeficientul de activitate al apei la 100°C ,
dacă punctul de fierbere al soluției care conține $x_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 0,1$
este $104,8^\circ\text{C}$ la 760 mm Hg. $\Delta^V H_1 = 40,656 \text{ KJ/mol}$.

Rezolvare

$$\ln a_1 = \frac{(40656 \text{ J/mol})}{(8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})} \left[\frac{1}{377,8} - \frac{1}{373} \right] \left(\frac{1}{\text{K}} \right) = \frac{(40656)(-4,8)}{8,314(377,8)(373)} =$$

$$= -0,1666$$

$$a_1 = e^{-0,1666} = 0,847$$

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = \frac{0,847}{0,9} = 0,941$$

Așa cum se observă din Fig. 40,I , curbele presiunii de vapori P-x-y la $T = ct$ corespund curbelor temperaturii de fierbere T-x-y . Trecerea între cele două curbe se face cu ajutorul ecuației $f(T,P,x) = 0$ adică cu ajutorul relației între derivatele parțiale :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_T = -1 \quad (647)$$

Ecuația Clausius-Clapeyron stabilește că : $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$, și că în echilibrul de fază lichid-vapori $(dP/dT)_x > 0$. Așa că din ecuația (647) se deduce că :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_T / \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x \quad (648)$$

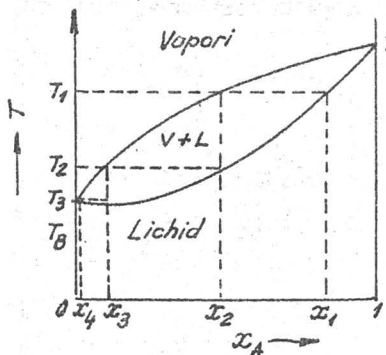
deci pantele celor două curbe sunt de semn contrar.

Diagramele din figura 40,I sunt utilizate pentru calcularea numărului de talere teoretice pentru separarea unui component dintr-o soluție prin metoda distilării-rectificării.

Exemplu 148

Se consideră diagrama de fază a două lichide solubile.

Să se calculeze numărul de talere teoretice necesare separării componentului pur B din soluția de compoziție x_1 .



Rezolvare

Dacă lichidul de compoziție x_1 este încălzit la temperatura T_1 , compoziția vaporilor va fi x_2 . Această compoziție este mai bogată în component B. Se răcesc vaporii până la temperatura T_2 și, condensându-se, permit obținerea fazei lichide de compoziție x_2 . Compoziția vaporilor în echilibru cu faza lichidă, de compoziție x_2 , este x_3 . Se răcesc vaporii la temperatura T_3 ; ei sunt mai bogați în component B. Dacă aceștia se condensează se obține lichidul care fierbe la temperatura T_B .

Numărul de talere teoretice se definește ca numărul de distilări simple în care se ating echilibre între soluție și vapori, iar vaporii sunt condensați în lichide de diferite compo-

ziții. În problema de față se obțin patru talere teoretice, care sunt suficiente pentru a obține componentul pur B.

3.12.5.3. Soluții azeotrope. Teoremele lui Gibbs-Konovalov Ecuația Clausius-Clapeyron generalizată.

În figura 40 II și III sunt desenate diagrame de fază lichid-vapori pentru soluții de lichide miscibile care prezintă abateri mari de la legea soluțiilor ideale. Curbele au maxime și minime în reprezentarea $T=T(x,y)$ sau $P=P(x,y)$.

Konovalov și mai târziu Gibbs au stabilit ca punctul extrem de pe curba presiunii totale de vapori (sau curba punctelor de fierbere) corespunde la un astfel de echilibru între soluție și vaporii săi saturați pentru care ambele faze au aceeași compoziție. Compoziția nu se modifică la vaporizare sau condensare. Iar amestecul azeotrop fierbe la temperatură constantă, caracteristică fiecărui sistem.

Pentru stabilirea teoremelor Gibbs-Konovalov se tratează cazul echilibrului bicomponent, bifazic :

$$(C_1 + C_2)^{\alpha} = (C_1 + C_2)^{\beta}$$

Condiția de echilibru impune ca : $\Delta G_{21}^{\alpha \rightarrow \beta} = (\mu_2^{\beta} - \mu_2^{\alpha}) = 0$ și

$$\Delta G_1^{\alpha \rightarrow \beta} = (\mu_1^{\beta} - \mu_1^{\alpha}) = 0 \text{ în care } \mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\alpha}(T, P, x_2^{\alpha}) ; \mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\alpha}(T, P, x_2^{\alpha}) ;$$

$$\mu_1^{\beta} = \mu_1^{\beta}(T, P, x_2^{\beta}) \text{ și } \mu_2^{\beta} = \mu_2^{\beta}(T, P, x_2^{\beta}).$$

Se știe că :

$$d\mu_i = -\frac{\bar{H}_i}{T} dT + \bar{V}_i dP + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_2}\right)_{T,P} dx_2 \quad (649)$$

La echilibru, nu numai $\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha} = 0$ dar și

$$d\mu_1^{\beta} - d\mu_1^{\alpha} = 0 ; \quad d\mu_2^{\beta} - d\mu_2^{\alpha} = 0 \quad (650)$$

Se scriu aceste diferențe utilizând ecuația (649) :

$$-\frac{\bar{H}_1^\beta}{T} dT + \bar{V}_1^\beta dP + \left(\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta}\right) dx_2^\beta + \frac{\bar{H}_1^\alpha}{T} dT - \bar{V}_1^\alpha dP - \left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha}\right) dx_2^\alpha = 0 \quad (651)$$

și în mod similar :

$$-\frac{\bar{H}_2^\beta}{T} dT + \bar{V}_2^\beta dP + \left(\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta}\right) dx_2^\beta + \frac{\bar{H}_2^\alpha}{T} dT - \bar{V}_2^\alpha dP - \left(\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha}\right) dx_2^\alpha = 0 \quad (652)$$

sau :

$$\frac{\bar{H}_1^\beta - \bar{H}_1^\alpha}{T} dT - (\bar{V}_1^\beta - \bar{V}_1^\alpha) dP - \left[\left(\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta}\right) dx_2^\beta - \left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha}\right) dx_2^\alpha \right] = 0 \quad (653)$$

și

$$\frac{\bar{H}_2^\beta - \bar{H}_2^\alpha}{T} dT - (\bar{V}_2^\beta - \bar{V}_2^\alpha) dP - \left[\left(\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta}\right) dx_2^\beta - \left(\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha}\right) dx_2^\alpha \right] = 0 \quad (654)$$

Se notează cu $\Delta H_1 = \bar{H}_1^\beta - \bar{H}_1^\alpha$ variația de entalpie la trecerea din faza α în faza β a componentului 1 și cu ΔV_1 variația de volum la tranziția aceluiași component din faza α în faza β . Pentru componentul 2 mărimile sunt ΔH_2 și ΔV_2 . Se obțin expresiile :

$$\frac{\Delta H_1}{T} dT - \Delta V_1 dP + \frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} dx_2^\alpha - \frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta} dx_2^\beta = 0 \quad (655)$$

$$\frac{\Delta H_2}{T} dT - \Delta V_2 dP + \frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha} dx_2^\alpha - \frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta} dx_2^\beta = 0 \quad (656)$$

Expresiile se pot simplifica. Corespunzător ecuației Gibbs :

$$G^\alpha = x_1^\alpha \mu_1^\alpha + x_2^\alpha \mu_2^\alpha = (1-x_2^\alpha) \mu_1^\alpha + x_2^\alpha \mu_2^\alpha \quad (657)$$

$$G^\beta = (1-x_2^\beta) \mu_1^\beta + x_2^\beta \mu_2^\beta \quad (658)$$

Se calculează $\partial G / \partial x_2$:

$$\frac{\partial G^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = \mu_2^\alpha - \mu_1^\alpha \quad \text{și} \quad \frac{\partial G^\beta}{\partial x_2^\beta} = \mu_2^\beta - \mu_1^\beta \quad (659)$$

și se mai operează încă odată derivarea :

$$\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = \frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha} - \frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} \quad \text{și} \quad \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^\beta} = \frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta} - \frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta} \quad (660)$$

Ecuația Gibbs-Duhem se poate scrie în forma :

$$x_1^\alpha \frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} + x_2^\alpha \frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = 0 \quad ; \quad x_1^\beta \frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta} + x_2^\beta \frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta} = 0 \quad (661)$$

$$(1-x_2^\alpha) \frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} + x_2^\alpha \frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = 0 \quad \text{și} \quad (1-x_2^\beta) \frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta} + x_2^\beta \frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta} = 0 \quad (662)$$

sau

$$\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} + x_2^\alpha \left(\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha} - \frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} \right) = 0 \quad \text{și} \quad \frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta} + x_2^\beta \left(\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta} - \frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta} \right) = 0 \quad (663)$$

adică, folosind ecuația (660) :

$$\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = -x_2^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^2} \quad \text{și} \quad \frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta} = -x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^2} \quad (664)$$

Izolând din ecuația (661) $\partial \mu_1^\alpha / \partial x_2^\alpha$ și $\partial \mu_1^\beta / \partial x_2^\beta$ în care fracțiile molare sunt exprimate în raport cu componentul 1, adică x_1^α și x_1^β , se obțin expresii similare ecuației (664) :

$$\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = x_1^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^2} \quad \text{și} \quad \frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta} = x_1^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^2} \quad (665)$$

Dacă înlocuim rezultatele ecuațiilor (664) și (665) în (665) și (666) se obține

$$\frac{\Delta H_1}{T} dT - \Delta V_1 dP - x_2^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^2} dx_2^\alpha + x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^2} dx_2^\beta = 0 \quad (666)$$

$$\frac{\Delta H_2}{T} dT - \Delta V_2 dP + x_1^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^2} dx_2^\alpha - x_1^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^2} dx_2^\beta = 0 \quad (667)$$

În condiții izobare dispar termenii pentru care $dP = 0$ și ecuațiile de mai sus se simplifică dacă se înmulțește ecuația (666) cu x_1 și ecuația (667) cu x_2 și apoi se adună.

$$x_1^\beta \frac{\Delta H_1}{T} dT - x_1^\beta x_2^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^2} dx_2^\alpha + x_1^\beta x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^2} dx_2^\beta = 0 \quad (668)$$

$$x_2^\beta \frac{\Delta H_2}{T} dT + x_1^\alpha x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^2} dx_2^\alpha - x_1^\beta x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^2} dx_2^\beta = 0 \quad (668)$$

$$\frac{dT}{T} \left[x_1^\beta \Delta H_1 + x_2^\beta \Delta H_2 \right] + \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^2} (x_1^\alpha x_2^\beta - x_1^\beta x_2^\alpha) dx_2^\alpha = 0 \quad (669)$$

Dacă se prelucurează termenul din ecuația (669), se obține o formă simplificată :

$$x_1^\alpha x_2^\beta - x_2^\alpha x_1^\beta = (1-x_2^\alpha)x_2^\beta - x_2^\alpha(1-x_2^\beta) = x_2^\beta - x_2^\alpha x_2^\beta - x_2^\alpha + x_2^\alpha x_2^\beta = x_2^\beta - x_2^\alpha \quad (670)$$

Ecuatia (669) în care înlocuim rezultatul ecuației (670)

și pe care o înmulțim cu T se transformă în :

$$dT(x_1^\beta \Delta H_1 + x_2^\beta \Delta H_2) + T(x_2^\beta - x_2^\alpha) \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^2} dx_2 = 0 \quad (671)$$

din care :

$$\left(\frac{dT}{dx_2^\alpha}\right)_P = \frac{T(x_2^\alpha - x_2^\beta) \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^2}}{x_1^\beta \Delta H_1 + x_2^\beta \Delta H_2} \quad (672)$$

și în mod identic se deduce că :

$$\left(\frac{dT}{dx_2^\beta}\right)_P = \frac{T(x_2^\alpha - x_2^\beta) \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^2}}{x_1^\alpha \Delta H_1 + x_2^\alpha \Delta H_2} \quad (673)$$

Ecuatiile stabilesc variațiile temperaturilor de fierbere ale soluțiilor cu concentrația. Semnul acestei variații este determinat de $(x_2^\alpha - x_2^\beta)$, deci de diferența între fracțiile molare ale componentilor repartizați între cele două faze, de $\partial^2 G / \partial x_2^2$ care pentru faze stabile trebuie să fie pozitivă (adică curba $G = f(x_2)$ înregistrează un minim), precum și de valorile entalpiilor de transfer între cele două faze, ΔH_1 și ΔH_2 .

În cazul în care $x_2^\alpha = x_2^\beta$, se obține :

$$\left(\frac{dT}{dx_2^\alpha}\right)_P = 0 \quad \text{și} \quad \left(\frac{dT}{dx_2^\beta}\right)_P = 0 \quad (674)$$

care exprimă prima teoremă a lui Gibbs-Konovalov.

Teorema stabilește că, la echilibru într-un sistem bifazic, bicomponent, temperatura de coexistență a fazelor înregistrează o valoare extremă (maxim, minim sau inflexiune) dacă compozițiile celor două faze sunt identice.

În punctul azeotrop varianta $F = (2-1) + 2-2 = 1$, deoarece, compoziția fazei de vapori egală cu compoziția fazei lichidă înseamnă o relație suplimentară în fixarea numărului de componente. Așa că fixarea presiunii, a temperaturii sau a compoziției este

suficientă pentru definirea echilibrului lichid-vapori, pentru amestecul azeotrop.

Echilibrul lichid-vapori este guvernat de condiția de echilibru :

$$\gamma_1^g \cdot y_1 \cdot P = \gamma_1^l \cdot x_1 \cdot f_1^0 \quad \text{și} \quad \gamma_2^g \cdot y_2 \cdot P = \gamma_2^l \cdot x_2 \cdot f_2^0 \quad (675)$$

iar ecuația de echilibru, în amestecul azeotrop, pentru care $x_1 = y_1$ și $x_2 = y_2$, devine :

$$\gamma_1^g P = \gamma_1^l \cdot f_1^0 \quad \text{și} \quad \gamma_2^g \cdot P = \gamma_2^l \cdot f_2^0 \quad (676)$$

$$\text{și} \quad \frac{\gamma_1^l}{\gamma_2^l} = \frac{\frac{\gamma_1^g}{f_1^0} \cdot P}{\frac{\gamma_2^g}{f_2^0} \cdot P} \quad (677)$$

Pentru presiuni mici γ_1^g și γ_2^g se pot considera egali cu unitatea iar fugacitățile standard egale cu presiunile de vapori :

$f_1^0 = P_1^0$ și $f_2^0 = P_2^0$ și ecuația (677) devine :

$$\gamma_1^l / \gamma_2^l = P_2^0 / P_1^0 \quad (678)$$

Această ecuație permite stabilirea existenței azeotropilor și calcularea compoziției acestora. Dacă se reprezintă grafic $\gamma_1^l / \gamma_2^l = f(x_2)$ și se intersectează cu P_2^0 / P_1^0 (pentru o anumită temperatură), abscisa intersecției corespunde compoziției azeotropului. Compoziția azeotropului se modifică cu temperatura și presiunea. Dar separarea soluției azeotrope în componenți puri prin distilare fracționată este imposibilă.

Compoziția azeotropului poate fi pusă în evidență și din diagramele de echilibru : figura 40,II,f și 40,III,i.

Exemplu 149

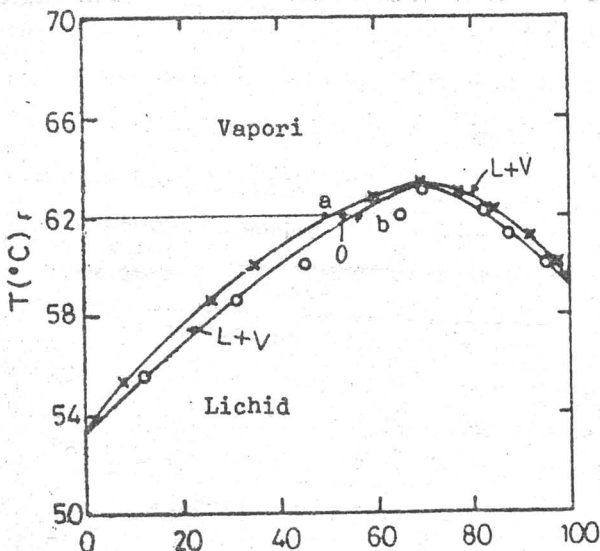
Se dau următoarele temperaturi de fierbere ale soluțiilor a două lichide miscibile A și B.

T_f	53,4	54	55,5	58,6	60	62,8	63	62,2	61,2	60,0	59,2
$x_A \cdot 10^2$	0,0	3,5	12,0	30,65	45,1	61,1	70,0	82,3	86,7	95,1	100
$y_A \cdot 10^2$	0,0	2,5	7,9	25,42	34,8	59,5	77,5	84,1	91,5	97	100

- a) Să se deseneze diagrama de fază lichid-vapori ;
 b) Să se stabilească temperatura și compoziția azeotropului ;
 c) Care va fi compoziția fazei lichide și a fazei de vapori a unui amestec lichid de fracție molară 0,35 încălzit la 59,5 într-un sistem închis la $P = 1 \text{ atm}$.
 d) Să se calculeze cantitatea de fază lichidă și fază de vapori dacă 60 g din componentul A, de masă moleculară 48 g/mol se fierb cu 120 g de component B de masă moleculară 80 g/mol, la o temperatură de 62°C în sistem închis la 1 atm.

Rezolvare

- a) Reprezentarea grafică a datelor de mai sus pun în evidență o diagramă cu azeotrop.



Reprezentarea punctelor de fierbere funcție de compoziția sistemului binar

- b) Temperatura azeotropului este $63,3^\circ\text{C}$ iar compoziția $x_B = 0,69$ și $x_A = 0,31$.
 c) Când amestecul este încălzit la $59,5^\circ\text{C}$, la fierbere, compozițiile fazelor sunt : $y_A = 0,695$; $y_B = 0,305$; $x_A = 0,653$ și $x_B = 0,347$.

d)

$$n_A = \frac{60 \text{ g}}{48 \text{ g/mol}} = 1,25 \text{ mol} \quad ; \quad n_B = \frac{120 \text{ g}}{80 \text{ g/mol}} = 1,5 \text{ mol}$$

$$x_A = \frac{1,25}{1,25+1,5} = 0,455 \quad ; \quad x_B = \frac{1,5}{1,25+1,5} = 0,545$$

Când amestecul este încălzit la 62°C se obține un sistem care se poate reprezenta în spațiul bifazic printr-un punct O de coordonate (0,505 și 0,575), așa că, în conformitate cu regula pârghiei

$$\frac{n^{\ell}}{n^{\nu}} = \frac{Oa}{bO} = \frac{0,545 - 0,505}{0,575 - 0,545} = 1,33$$

Der numărul total de moli este 2,75, adică

$$n^{\ell} + n^{\nu} = 2,75$$

Din cele două ecuații

$$n^{\nu} = \frac{2,75}{2,33} = 1,18 \text{ moli} \quad \text{și} \quad n^{\ell} = 2,75 - 1,18 = 1,57 \text{ moli}$$

În tabelul 16 sunt prezentate puncte azeotrope pentru o serie de soluții.

Tabel 16

Soluții cu azeotrop

Component		Puncte de fierbere (°C)			Compoziția azeotropu- lui % greutate în component
A	B	A	B	Azeotrop	
Cu punct minim de fierbere					
H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	100	78,30	78,15	99,57
H ₂ O	nC ₃ H ₇ OH	100	97,19	87,72	71,69
(CH ₃) ₂ CO	CS ₂	56,25	46,25	39,25	67
Cu punct maxim de fierbere					
H ₂ O	HCl	100	-85	110	20,3
H ₂ O	HI	100	-34	127	57
H ₂ O	HNO ₃	100	86	120,5	68
H ₂ O	HClO ₄	100	110	203	71,6

În cazul soluțiilor azeotropice cu punct minim de fierbere, distilarea fracționată sau rectificarea soluției de orice compoziție conduce la concentrarea reziduiului în unul din componenți în timp ce distilatul va fi o nouă soluție azeotropă.

În cazul soluțiilor azeotropice cu punct maxim de fierbere,

distilarea soluției conduce la o soluție azeotropă care rămâne în balonul de fierbere, în timp ce condensatul va conține un component pur.

Soluțiile azeotrope pot fi separate în componenți puri prin două metode.

Prima metodă permite separarea prin modificarea presiunii de distilare fracționată sau rectificare. Spre exemplu, pentru soluția de $C_2H_5OH - H_2O$ dacă distilarea este condusă la 100 mm Hg, conținutul de alcool în azeotrop crește la 99,6 % iar punctul de fierbere al soluției scade la $34,2^\circ C$.

Cea de a doua metodă de separare a unui amestec azeotrop constă în adaosul unui al treilea component în sistem. Spre exemplu dacă în sistemul $C_2H_5OH-H_2O$ se adaugă benzen, acesta formează un sistem bifazic care fierbe la $64,9^\circ C$ la 1 atm. Rezidiul rezultat în urma distilării soluției benzenice este alcool absolut.

În cazul în care echilibrul de fază lichid-vapori este studiat în condiții izoterme ($T=ct$) ecuațiile (666) și (667) se reduc la ecuațiile (679) și (680)

$$- \Delta v_1 dp - x_2^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^\alpha} dx_2^\alpha + x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^\beta} dx_2^\beta = 0 \quad (679)$$

și

$$- \Delta v_2 dp + x_1^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^\alpha} dx_2^\alpha - x_1^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^\beta} dx_2^\beta = 0 \quad (680)$$

Ecuația (679) se amplifică cu $-x_1^\beta$ iar (680) cu $-x_2^\beta$ și apoi se adună :

$$dp (x_1^\beta \Delta v_1 + x_2^\beta \Delta v_2) + \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^\alpha} dx_2^\alpha (x_1^\beta x_2^\alpha - x_1^\alpha x_2^\beta) = 0 \quad (681)$$

Dacă se prelucrează paranteza celui de al doilea termen :

$$x_2^\beta x_2^\alpha - x_1^\alpha x_2^\beta = (1-x_2^\beta)x_2^\alpha - (1-x_2^\alpha)x_2^\beta = x_2^\alpha - x_2^\beta \quad (682)$$

și se separă variația $(dp/dx_2)_T$ din ecuația (681) se obține :

$$\left(\frac{dP}{dx_2^\alpha}\right)_T = - \frac{(x_2^\alpha - x_2^\beta) \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^{\alpha 2}}}{x_1^\beta \Delta V_1 + x_2^\beta \Delta V_2} \quad (683)$$

și în mod similar

$$\left(\frac{dP}{dx_2^\beta}\right)_T = - \frac{(x_2^\alpha - x_2^\beta) \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^{\beta 2}}}{x_1^\alpha \Delta V_1 + x_2^\alpha \Delta V_2}$$

Condiția de stabilitate în raport cu difuzia impune ca $\partial^2 G^\alpha / \partial x_2^{\alpha 2} > 0$. Deci semnul variației de presiune în raport cu variația de compoziție a fazei α sau a fazei β este dat de semnul variației volumelor de transfer și de semnul variației de compoziție a componentului 2 din cele două faze α și β . În punctul azeotrop, în care compozițiile celor două faze devin identice

$$\left(\frac{dP}{dx_2^\alpha}\right)_T = 0 \quad \text{și} \quad \left(\frac{dP}{dx_2^\beta}\right)_T = 0 \quad (685)$$

care reprezintă expresiile teoremei a doua a lui Gibbs-Konovalov. Ea se enunță în felul următor:

Intr-un sistem bifazic, bicomponent, la echilibru, presiunea înregistrează o valoare extremă atunci când compozițiile celor faze devin identice.

În cazul în care în ecuațiile (666) și (667) considerăm compoziția constantă, spre exemplu $x_2^\alpha = \text{ct}$, înseamnă că $dx_2^\alpha = 0$

$$\frac{\Delta H_1}{T} dT - \Delta V_1 dP + x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^{\beta 2}} dx_2 = 0 \quad (686)$$

$$\frac{\Delta H_2}{T} dT - \Delta V_2 dP - x_1^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^{\beta 2}} dx_2 = 0 \quad (687)$$

Se amplifică ecuația (686) cu x_1 și (687) cu x_2 și se aducă :

$$\frac{dT}{T} (x_1^\beta \Delta H_1 + x_2^\beta \Delta H_2) = dP (x_1^\beta \Delta V_1 + x_2^\beta \Delta V_2) \quad (688)$$

din care :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{x_2^\alpha} = \frac{x_1^\beta \Delta H_1 + x_2^\beta \Delta H_2}{T(x_1^\beta \Delta V_1 + x_2^\beta \Delta V_2)} \quad \text{și} \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{x_2^\beta} = \frac{x_1^\alpha \Delta H_1 + x_2^\alpha \Delta H_2}{T(x_1^\alpha \Delta V_1 + x_2^\alpha \Delta V_2)} \quad (689)$$

care reprezintă ecuația generalizată Clausius-Clapeyron pentru un echilibru lichid-vapori, bifazic, bicomponent.

În cazul particular în care vaporii se găsesc la o astfel de presiune încât comportarea lor devine ideală, se poate considera că :

$$\Delta v_1 = v_1^g - v_1^l \approx v_1^g = \frac{RT}{P} \quad \text{și} \quad \Delta v_2^g = v_2^g - v_2^l \approx v_2^g = \frac{RT}{P}$$

asa că ecuația (689) se poate scrie în forma simplificată :

$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{x_2^\alpha} = \frac{x_1^\alpha \Delta H_1 + x_2^\alpha \Delta H_2}{RT^2} \quad (690)$$

3.12.5.4. Echilibrul în sisteme cu faza lichidă constituită din substanțe parțial miscibile.

Aceste echilibre se pot schematiza prin : $C_1^l + C_2^l \rightleftharpoons (C_1 + C_2)^g$

Conform celor stabilite, componenții unei soluții omogene trebuie să respecte legea Raoult. În cazul în care se înregistrează abateri pozitive de la legea Raoult, adică $P_1 = \gamma_1 x_1 P_1^0$ la $T = C_t$ adică $\gamma_1 \gg 1$, și aceste abateri depășesc o anumită valoare critică, apare un fenomen nou, care constă în spargerea fazei lichide în două faze nemiscibile de compoziții diferite. Fenomenul se identifică cu solubilitatea parțială.

În figura 41 este reprezentată dependența presiunii parțiale relative a componentului 1 de fracția molară x_1 , adică :

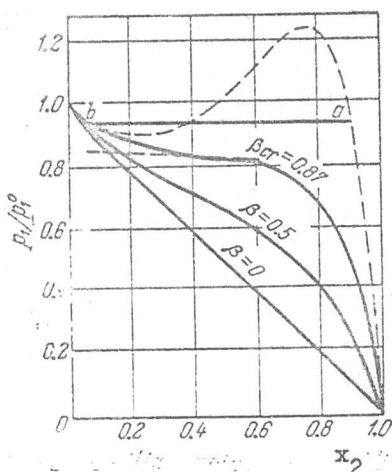


Fig. 41 Dependenta presiunii parțiale relative a soluției de compoziția soluției.

$P_1/P_1^0 = a_1 = \gamma_1 x_1$. Dacă se presupune că sistemul poate fi descris printr-o ecuație de tip Margulés simetrică pentru care $\ln \gamma_1 = \beta x_2^2$ și $\ln \gamma_2 = \beta x_1^2$ atunci $P_1/P_1^0 = x_1 e^{\beta x_2^2}$. Fiecare curbă din fig. 41 este o izotermă care se obține pentru diferite valori date parametrului β . Astfel pentru $\beta = 0$, $e^{\beta x_2^2} = 1$ și $P_1/P_1^0 = x_1$; dependența lui P_1/P_1^0 de x_1 este o depen-

dență liniară în concordanță cu legea Raoult.

Pentru valori ale lui $\beta > 0$ se înregistrează abateri pozitive de la legea Raoult. Pe măsură ce temperatura scade, valoarea lui β crește, deviațiile de la legea Raoult cresc, și izotermele

din figură devin din ce în ce mai convexe.

La o anumită valoare a lui β , care corespunde unei anumite izoterme, curba are o tangentă orizontală; această temperatură se numește temperatura critică a soluției și este o mărime caracteristică soluției.

Valoarea lui β este acum β_{cr} și, spre exemplu, în cazul soluțiilor regulate $\beta_{cr} = 0,87$. La temperaturi și mai mici, pentru care $\beta > \beta_{cr}$, valoarea acestuia trece printr-un maxim și minim. În intervalul de concentrație, notat în figură cu a-b, soluția omogenă nu este stabilă și apar fie o lacună de miscibilitate lichidă ~~de~~ miscibilitate incompletă a celor două lichide. Lichidul A se dizolvă în lichidul B în proporție de 10 % (moli) iar lichidul B în A în proporție de 4 %. Sistemele de compoziții intermediare între cele două soluții constau din două straturi de lichide în echilibru. Invers, pe măsura creșterii temperaturii granițele (limitele) de solubilitate se apropie iar intervalul de concentrație în care coexistă cele două straturi lichide tinde și el la zero, când rămâne o singură fază. Se atinge în acest fel, deci prin creșterea temperaturii, o anumită valoare a acesteia, deasupra căreia lichidele se amestecă în orice proporție. Punctul se numește temperatura critică superioară de miscibilitate. (fig. 42 a)

Anumite soluții pot avea și temperaturi critice minime de miscibilitate (fig. 42 b) sau și temperatura minimă de miscibilitate (fig. 42 c) în același timp.

Un sistem cu temperatura critică maximă de miscibilitate este sistemul anilină-hexan pentru care $t_c = 60^\circ$ și $x_{C_6H_{14}} = 0,45$.

O astfel de comportare este reprezentată în figura 42 (a) În această figură, dacă se dizolvă un solut în solvent la temperatura T_1 , inițial, până în punctul "a" el se dizolvă complet

și formează o singură fază ; după punctul "a" acesta formează împreună cu solutul două straturi până când se atinge punctul "b", după care apare din nou un sistem omogen. Regiunea între "a" și "b" se numește zonă de coexistență a soluțiilor conjugate.

Cantitatea relativă a celor două strate nemiscibile este dată de regula pârghiilor. Spre exemplu, starea din punctul "c"

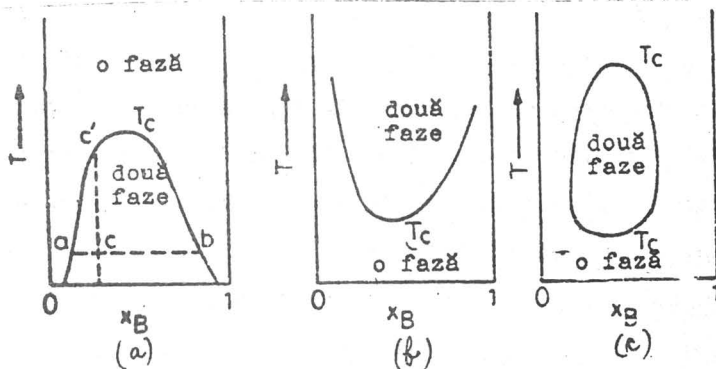


Fig. 42 Diagrame de fază pentru 2 lichide parțial miscibile este definită de două strate L_1 și L_2 , de compoziții l_1 și l_2 .

Conform regulii pârghiilor, compoziția lor relativă este :

$$\frac{l_1 \text{ moli}}{l_2 \text{ moli}} = \frac{bc}{ac}$$

Pe măsura creșterii temperaturii raportul de mai sus crește, pentru că stratul L_1 devine mai bogat în component 2 și L_2 în component 1.

Legea fazelor, în aceste condiții dă o variantă $F = 3 - P$. Pentru orice punct din afara curbei, unde există o singură fază, $F = 2$, deci sunt necesari doi parametri , temperatura și compoziția pentru a descrie complet sistemul. În interiorul curbei $F=1$, așa că dacă fixăm temperatura, cu ajutorul liniei ac și a regulii pârghiilor putem descrie complet sistemul. Sau dacă se cunoaște compoziția unei faze conjugate cu ajutorul liniei "ac" se poate

obține temperatura și compoziția celeilalte faze conjugate.

În figura 40 V sunt desenate diagrame de echilibru lichid-vapori (la $P = \text{ct}$ și $T = \text{ct}$) ale sistemelor lichide parțial miscibile. Curbele au trei părți distincte. Spre exemplu pentru diagrama 40, V,n, în prima porțiune presiunea de vapori crește cu compoziția, apoi rămâne constantă, în domeniul coexistenței soluțiilor conjugate, după care se înregistrează o scădere a presiunii de vapori (dar poate și crește sau poate înregistra un maxim sau minim).

O astfel de comportare o au sistemele anilină-apă, apă-alcool izobutilic și apă-acetat de etil.

Cazul în care în ultima porțiune se înregistrează un azeotrop se exemplifică prin sistemele apă-fenol, metiletilcetonă-apă, trietilamină-apă ; cazul când la fracții molare mari se înregistrează creșteri ale presiunii totale de vapori se exemplifică prin sistemele izopentan-nitrobenzen, izopentan-acid dicloracetic și apă-nicotină.

Cele trei tipuri de diagrame $P-x-y$ corespund la trei tipuri de diagrame $T-x-y$ din figura 40.V.m.

Așa cum se observă din aceste diagrame, separarea componentelor puri nu este posibilă prin distilare fracționată pentru că în urma fierberii se obține numai unul din componenți (în cantitate mică) și un heteroazeotrop sau un azeotrop cu minim.

3.12.5.5. Echilibrul în sisteme cu fază lichidă constituită din două lichide nemiscibile.

Legea de distribuție Nernst.

Schema generală a unui astfel de echilibru este

$$C_1^1 + C_2^1 = (C_1 + C_2)^G.$$

Dacă miscibilitatea celor două lichide este foarte mică, sau nulă, lichidele se pot considera, practic, nemiscibile. Presiunea de vapori a fiecărui component (în cazul când presiunea este mare se operează cu fugacități) în amestec se identifică cu presiunea de vapori a componentului pur, adică $P_1 = P_1^0$ și $P_2 = P_2^0$. Presiunea totală devine :

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 + P_2^0 \quad (691)$$

iar compozițiile de echilibru ale vaporilor sunt :

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^0}{P_1^0 + P_2^0} \text{ și } y_2 = \frac{P_2^0}{P_1^0 + P_2^0} \quad (692)$$

Aceste relații sunt valabile indiferent de cantitățile celor două faze lichide în contact. Varianta unui astfel de sistem este : $F = 2+2-3 = 1$, adică cunoașterea temperaturii, sau a presiunii totale sau a compoziției fazei de vapori este suficientă pentru definirea echilibrului, deoarece $P_i^0 = f(T)$.

Prin fierberea unui sistem de acest tip se obțin vapori de compoziție y la o temperatură inferioară temperaturii de fierbere a celor doi componenți, deoarece presiunea de lucru este suma celor două presiuni de vapori saturați (Fig. 40, IV).

Cu alte cuvinte un lichid cu volatilitate mică poate fi transformat în vapori și apoi separat la o temperatură mai mică decât punctul său normal de fierbere, prin fierbere cu un alt lichid imiscibil cu el, dar mai volatil și cu care el nu reacționează chimic.

În acest scop se folosește distilarea cu vapori de apă. Metoda se utilizează pentru substanțe nemiscibile cu apă, care au temperatură ridicată de fierbere și prezintă pericol de descompunere la încălzire.

Exemplu 150

Să se calculeze cantitatea de apă necesară distilării a 1 Kg de acid miristic ($C_{13}H_{27}COOH$) dacă la $200^{\circ}C$ presiunea de vapori a acestuia este 14,5 mm Hg. Vaporii de apă au temperatura de $200^{\circ}C$ iar presiunea totală a amestecului este 740 mm Hg.

Rezolvare

$$y_1 = \frac{740-14.5}{740} = 0,98 \quad \text{și} \quad y_2 = \frac{14.5}{740} = 0,02$$

Cantitățile de apă și acid pe mol de amestec de vapori sunt :

$$H_2O \quad m_1 = y_1 M_1 = 0,98 \cdot 18 = 16,64 \text{ g}$$

$$\text{Acid} \quad m_2 = y_2 M_2 = 0,02 \cdot 228 = 4,56 \text{ g}$$

Pentru a distila 1 kg de acid este necesar să se distila 16,64 : 4,56 = 3,65 kg H_2O (adică vapori la $200^{\circ}C$)

Dacă într-un sistem de două lichide nemiscibile se adaugă un solut solubil în amândouă lichidele nemiscibile, care constituie două faze α și β , după atingerea echilibrului, solutul va fi distribuit în cele două faze formând soluții de diferite concentrații. Sistemul, în echilibrul de fază lichid-vapori este constituit din trei faze : soluția 1 (α), soluția 2 (β) și vaporii, și are varianta $F = 3-3+2 = 2$; adică sistemul este bivariant ; prin urmare fixarea a doi parametrii, presiunea și temperatura, determină constanta de echilibru a distribuției.

Dacă se fixează valoarea presiunii ($P = 1 \text{ atm}$) temperatura și compoziția unei faze se poate determina compoziția celei de a doua faze, adică la o anumită temperatură, alegerea arbitrară a concentrației într-una din faze determină univoc concentrația în faza a doua, corespunzător constantei de distribuție.

Condiția de echilibru a unui sistem, atunci când un solut . este distribuit între două faze α și β la temperatură și P fixate, impune egalitatea potențialelor chimice ale solutului în cele două faze, adică :

$$\mu_3^\alpha = \mu_3^\beta \quad (693)$$

$$\text{adică } \mu_3^\alpha = \mu_3^{\alpha\cdot} + RT \ln a_3^\alpha = \mu_3^\beta = \mu_3^{\beta\cdot} + RT \ln a_3^\beta \quad (694)$$

în care a_3^α și a_3^β sunt activitățile solutului 3, distribuit între fazele α și β constituite din componentii 1 și 2 nemiscibili.

Din ecuația (694) rezultă că

$$\ln \frac{a_3^\alpha}{a_3^\beta} = \frac{\mu_3^{\beta\cdot} - \mu_3^{\alpha\cdot}}{RT} = f(T) = \text{const} \quad (695)$$

care la $T = \text{ct.}$ devine :

$$\frac{a_3^\alpha}{a_3^\beta} = k_N \quad (696)$$

Ecuația (696) poate fi utilizată pentru calcularea activității și coeficientului de activitate al solutului dintr-o fază când se cunoaște valoarea constantei de distribuție și activitatea în cealaltă fază nemiscibilă cu prima .

Exemplu 151

Să se calculeze coeficientul de activitate al HgCl_2 în soluție apoasă de concentrație 0,2866 folosind următoarele date experimentale de repartitie a HgCl_2 între faza apoasă și benzenică.

C_6H_6 (mol/dm ³)	0,001845	0,00369	0,00728	0,0648	0,1578	0,2866
C_6H_6 (mol/dm ³)	0,000155	0,00031	0,000618	0,00524	0,01222	0,210
$k_N = \text{C}_6\text{H}_6 / \text{C}_6\text{H}_6$	11,90	11,90	11,90	12,35	12,90	13,61

Rezolvare

Tabelul arată că la concentrații mici de HgCl_2 , $k_N = 11,90$ deci raportul activităților în cele două faze este egal cu această cantitate.

Dacă considerăm soluția de HgCl_2 în C_6H_6 infinit diluată, putem scrie că $a_{\text{C}_6\text{H}_6} = c_{\text{C}_6\text{H}_6}$

Aşa că activitatea HgCl_2 în soluția apoasă de concentrație 0,2866 este

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 11,9 \cdot a_{\text{C}_6\text{H}_6} = 11,9 \times 0,021 = 0,25$$

iar coeficientul de activitate :

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,25}{0,2866} = 0,872$$

Ecuatia (696) constituie legea lui Nernst de distribuție a unui solut între două lichide nemiscibile și se enunță în felul următor : la T și P constante raportul activităților unui solut repartizat în două faze nemiscibile este o cantitate constantă. k_N se numește coeficient de distribuție Nernst.

În cazul în care cele două soluții formate prin dizolvarea solutului sunt diluate și comportarea lor poate fi considerată ideală, legea de distribuție Nernst se exprimă în raport cu fracțiile molare, adică :

$$\frac{x_3^\alpha}{x_3^\beta} = k'_N \quad (697)$$

Dacă cele două soluții ascultă legea soluțiilor ideal diluate, coeficientul de distribuție Nernst se poate exprima în raport cu concentrațiile molare (mol/dm^3) și cu constantele Henry

$$\frac{c_3^\alpha}{c_3^\beta} = \frac{H_3^\alpha}{H_3^\beta} = k''_N$$

Această relație a fost găsită prima dată de M. Berthelot și E. Jungfleish pentru distribuția halogenilor între apă și sulfură de carbon.

Legea de distribuție se aplică pe un domeniu larg de concentrație cu condiția ca solutul să nu se modifice în nici o fază prin fenomene de asociere, disociere sau asociere cu solventul din fază α sau β . Constanta de distribuție definită în această

modalitate se referă numai la dizolvarea fizică, în aceeași stare moleculară. Determinările celor două compoziții în cele două faze se fac prin metode fizico-chimice.

Exemplu 152

În soluția formată din $0,1 \text{ dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ și $0,4 \text{ mol/dm}^3 \text{ SO}_2$ se adaugă $0,1 \text{ dm}^3 \text{ CHCl}_3$. Să se calculeze cantitatea de SO_2 prezentă în cei doi solvenți, la echilibru, dacă

$$K_N = C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{CHCl}_3} = 0,98$$

Rezolvare

Cantitatea, în grame, de SO_2 care se găsește în soluția inițială este : $m = n \cdot M = 0,4 \text{ moli} \cdot 64 \text{ g/mol}$. Această cantitate se găsește într-un dm^3 , deci în 100 ml va fi : $m = 0,4 \text{ mol/dm}^3 \cdot 64 \text{ g/mol}$.
 $0,1 \text{ dm}^3 = 2,56 \text{ g}$.

Se consideră că, la echilibru, cantitatea de SO_2 prezentă în H_2O este x iar CHCl_3 va fi $2,56-x$; concentrația molară a SO_2 în H_2O este :

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{x \text{ g}}{64 \text{ g/mol}} \right) \left(\frac{1000 \text{ ml/dm}^3}{100 \text{ ml}} \right) = \frac{x}{6,4} \text{ mol/dm}^3$$

iar concentrația molară a lui SO_2 în CHCl_3 va fi :

$$C_{\text{CHCl}_3} = \left(\frac{2,56-x \text{ g}}{64 \text{ g/mol}} \right) \left(\frac{1000 \text{ ml/dm}^3}{100 \text{ ml}} \right) = \frac{2,56-x}{6,4} \text{ mol/dm}^3$$

Corespunzător legii de distribuție Nernst :

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CHCl}_3}} = 0,98 = \frac{x}{6,4} \times \frac{6,4}{2,56-x}$$

de unde :

$$6,4 \times 0,98 (2,56-x) = 6,4 \times x$$

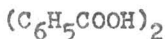
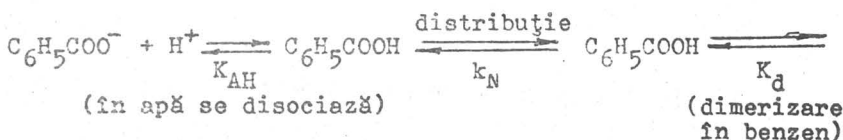
din care : $x = 1,267 \text{ g}$ care reprezintă cantitatea de SO_2 care se găsește în H_2O în timp ce $1,293 \text{ g}$ se găsesc în CHCl_3 .

În unele sisteme, ca spre exemplu în sistemul în care acidul benzoic este distribuit între apă și benzen, constanta de distribuție calculată cu ecuația (697) sau (698) nu este constantă, așa cum se vede din tabelul 17.

Tabel 17 Distribuția C_6H_5COOH între H_2O și C_6H_6 la $6^\circ C$

C_1 (mol/dm ³) în H_2O	0,00329	0,00579	0,00749	0,0114
C_2 (mol/dm ³) în C_6H_6	0,0156	0,0495	0,0835	0,195
$k_N = C_1/C_2$	0,210	0,117	0,089	0,058
$k_N/\sqrt{K_d} = C_1/\sqrt{C_2}$	0,0263	0,0262	0,0259	0,0258

S-a constatat că în apă acidul benzoic este disociat iar în benzen este dimerizat, ceea ce se pot schematiza prin :



Constanta de disociere în apă a C_6H_5COOH este 10^{-5} , deci se poate neglija și dacă considerăm că întreaga cantitate de acid benzoic care se repartizează în benzen se dimerizează se poate scrie :



$$K_d = \frac{[A_2]}{[A_1]^2} \quad \text{din care : } [A_1] = \sqrt{A_2/K_d} \quad (699)$$

În expresia constantei de distribuție Nernst trebuie să între concentrațiile speciilor moleculare care au o aceeași formă moleculară în amândoi solvenții - în cazul nostru molecula simplă, neasociată sau nedisociată de acid benzoic, adică :

$$k_N = \frac{[A_1]_{H_2O}}{[A_1]_{C_6H_6}} = \frac{C_1}{\sqrt{C_2/K_d}} \quad (700)$$

De obicei K_d este mare : $> 10^3$ și atunci se introduce în valoarea constantei de distribuție Nernst, adică se calculează

$$k_N / \sqrt{K_d} = \frac{C_1}{\sqrt{C_2}} = k_N'' \quad (701)$$

Valorile calculate cu această expresie sunt indicate în ultimul rând al tabelului 17 și, după cum se observă, corectează bine valoarea constantei de distribuție calculată anterior.

Exemplu 153

Să se arate că pentru un solut repartizat între două lichide nemiscibile în concentrațiile C_1 și C_2 (mol/dm^3) constanta de distribuție are valoarea :

$$k_N = \frac{C_1}{n \sqrt{C_2}}$$

dacă solutul există ca polimer în solventul 2.

Rezolvare

Legea de distribuție Nernst impune ca speciile care intră în calcularea constantei să fie de aceeași formă în ambii solvenți. În cazul problemei solutul polimerizează în solventul 2.

Echilibrul de polimerizare se scrie :



Se notează cu α fracțiunea de solut care polimerizează ; $1-\alpha$ este fracțiunea care nu polimerizează. Concentrația solutului care polimerizează este αC_2 . Această fracțiune de solut este supusă polimerizării cu un grad de polimerizare n . Concentrația solutului asociat și polimerizat va fi $\alpha C_2 / n$ iar a solutului rămas neasociat și nepolimerizat va fi $(1-\alpha)C_2$. Constanta de asociere are valoarea :

$$K_a = \frac{\alpha C_2}{n(1-\alpha)^n C_2^n}$$

sau

$$(1-\alpha)C_2 = \sqrt[n]{\alpha C_2 / K_a \cdot n}$$

Constanta de distribuție Nernst devine :

$$k_N = \frac{C_1}{(1-\alpha)C_2} = \frac{C_1}{\sqrt[n]{\alpha C_2 / K_a \cdot n}}$$

Dacă solutul este numai sub formă de polimer în solventul 2, α este egal cu unitatea și ecuația de mai sus se scrie :

$$k_N = \frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}}$$

pentru că n , K_a sunt constante.

Echilibrul de distribuție, de foarte multe ori, este favorabil unuia din solvenți care poate prezenta o selectivitate deosebit de mare în raport cu solutul ; pe acest principiu se bazează procesele de separare prin extracție lichid-lichid.

Extracția va fi cu atât mai eficientă cu cât constanta k_N va fi mai mare decât unitatea. Spre exemplu, multe substanțe organice care au $k_N \gg 1$ sunt ușor și practic complet extrase din soluții apoase prin adaosul unui al doilea solvent, ca eter etilic, etc.

Pentru a se calcula cantitativ fracția de substanță, x , care rămâne din solut după extracția cu un al doilea solvent se presupune că se face extracția cu eter etilic dintr-o soluție apoasă care conține solutul care interesează. Se notează cu a numărul de dm^3 de soluție apoasă și cu b numărul de dm^3 de eter. Se presupune că soluțiile sunt foarte diluate ; deci se poate folosi ecuația (698) scrisă în forma :

$$k_N = \frac{C_{\text{eter}}}{C_{\text{apă}}} \quad (702)$$

Dacă soluția apoasă inițială conține m grame de solut, după extracția cu $b \text{ dm}^3$ de eter, vor rămâne mx grame de substanță în soluția apoasă și vor trece $m(1-x)$ grame în soluția eterică.

Numărul de moli de solut rămas în soluția apoasă este mx/M iar în soluția eterică va fi $(1-x) m/M$. Concentrația exprimată ca moli/ dm^3 în soluția eterică va fi $(1-x)m/Mb$ iar concentrația în soluția apoasă va fi mx/Ma . Prin urmare

$$k_N = \frac{m(1-x)}{b} \cdot \frac{a}{m x} = \frac{a(1-x)}{b x} \quad (703)$$

din care :

$$x = \frac{a}{a + b k_N} \quad (704)$$

și reprezintă fracțiunea de solut rămasă în soluția apoasă după prima extracție. Dacă operația se repetă de n ori, fracțiunea rămasă în apă va fi x^n . Calculele au arătat că o substanță va fi mai bine extrasă dacă, cantitatea de solvent de extracție este împărțită în mai multe părți și extracția repetată de mai multe ori. Spre exemplu : dacă $a = 1 \text{ dm}^3$, $b = 1 \text{ dm}^3$, $k_N = 2$, după o singură extracție rezidul în apă va fi $m x = m \cdot \frac{1}{1+2} = 0,33 m$; dacă extracția se face de 10 ori utilizând porții de $0,1 \text{ dm}^3$, cantitatea de solut rămasă în apă va fi :

$$m x^n = \left(\frac{1}{1 + 0,2 \times 2} \right)^{10} = 0,16 m$$

În ultimii 10 ani metoda a căpătat o largă utilizare în concentrarea, separarea și dozarea analitică a elementelor din soluții apoase cu solvenți organici.

Spre exemplu acizii complecși HMeBr_4 ai metalelor rare Ga, In, Ta se pot forma în soluțiile apoase ale sărurilor metalelor respective în exces de HBr . Ei se pot extrage complet din aceste soluții apoase cu dietil eter.

Ecuția constantei de distribuție Nernst, scrisă sub forma expresiei (695), poate pune în evidență efectul temperaturii și presiunii asupra constantei de distribuție în felul următor :

$$\begin{aligned} d \ln k_N &= \frac{\partial}{\partial T} \left[- \frac{\mu_3^\beta - \mu_3^\alpha}{RT} \right] dT + \frac{\partial}{\partial P} \left[- \frac{\mu_3^\beta - \mu_3^\alpha}{RT} \right] dP \\ &= \frac{\bar{H}_3^\beta - \bar{H}_3^\alpha}{RT^2} dT - \frac{\bar{V}_3^\beta - \bar{V}_3^\alpha}{RT} dP = \frac{\Delta H}{RT^2} dT - \frac{\Delta V}{RT} dP \quad (705) \end{aligned}$$

în care ΔV și ΔH sunt variațiile de volum, respectiv de entalpie la trecerea solutului 3, din fază α în fază β .

3.12.5.6. Echilibrul de fază lichid-solid.

3.12.5.6.1. Efect crioscopic. Determinări de mase moleculare și coeficienți de activitate.

În general, echilibrul de fază lichid-solid se poate schematiza prin ecuația :



La presiuni mici, influența presiunii asupra fazelor condensate este total nesemnificativă. În această ipoteză varianța, F , are valoarea : $F = 3 - P$. Dacă sunt două faze, în echilibru, există un singur grad de libertate iar în cazul când coexistă, la echilibru, trei faze $F = 0$, sistemul este invariant iar punctul de invarianță se numește punct eutectic.

Există foarte multe diagrame de fază lichid-solid. Câteva din ele, cele mai întâlnite, sunt prezentate în figura 43. Diagrama (a) conține curba de solidificare și solubilitate pentru sistemul binar în care cei doi componenți sunt complet solubili în fază lichidă și solidă. Diagrama b) descrie sistemul binar în care cei doi componenți sunt complet solubili în fază lichidă dar imiscibili în fază solidă. Diagrama (c) descrie comportarea sistemului binar în care se formează un compus stabil între componenți și fazele solide insolubile între ele ; este așa numita formare de compus cu punct de topire congruent. În diagrama (d) este desenat cazul formării unui compus cu punct de topire incongruent iar diagrama (e) reprezintă sistemul în care cei doi componenți sunt parțial miscibili în fază solidă.

În echilibru de fază termenul de soluție se utilizează atât pentru cazul soluțiilor de solide în solvenți (de exemplu în H_2O) din care pot cristaliza componenții puri sau hidrații lor, cât și

pentru topituri, care înseamnă, de fapt, soluții la temperaturi înalte.

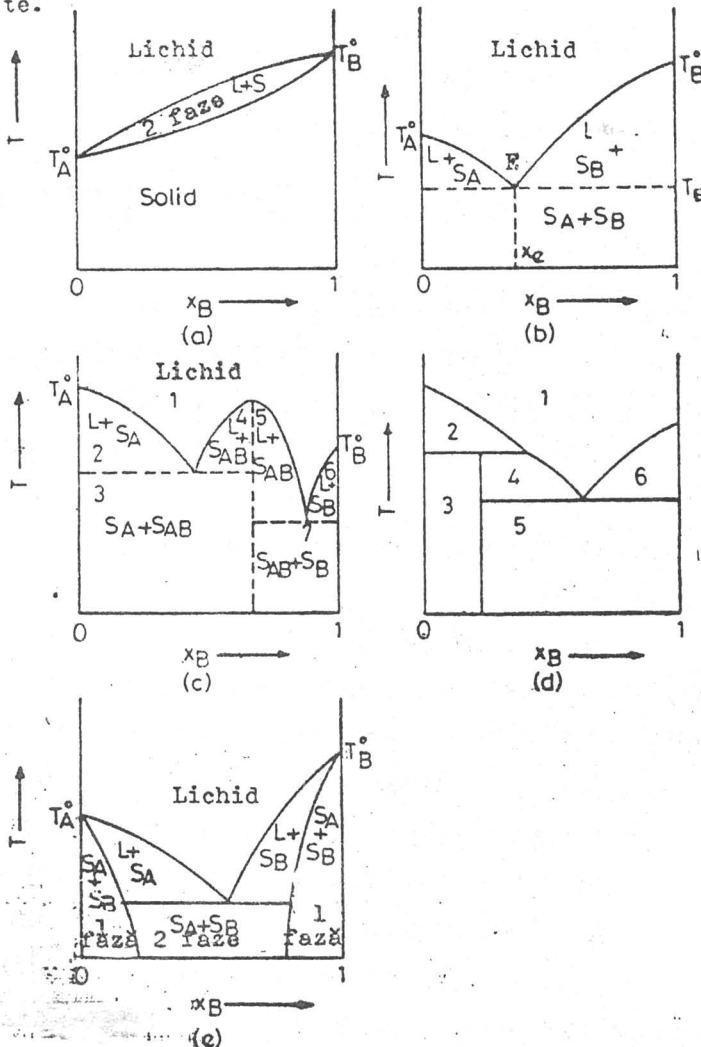
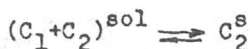


Fig. 43 Diagrame de fază lichid-solid la $P = \text{ct.}$

Pentru formarea unei soluții, prin dizolvarea unui solid în solvent, trebuie ca solidul să aibă o anumită solubilitate. Un solid nu se poate dizolva la infinit într-un lichid. La o anumită presiune și temperatură există o anumită valoare a concentrației, numită concentrație de saturare sau solubilitate. Odată atinsă această concentrație, dizolvarea se oprește.

Deci o soluție în echilibru cu solidul înseamnă soluția saturată în echilibru cu solidul. Dacă considerăm echilibrul de fază particular :



în care soluția se comportă ideal, condiția de echilibru impune ca potențialele chimice ale componentului, care se găsește în cele două faze să fie egale, adică :

$$\mu_2^{\text{sol}} = \mu_2^{\text{s}} \quad (706)$$

În același timp :

$$d\mu_{\text{sat}}^{\text{sol}} = d\mu_2^{\text{s}} \quad (707)$$

În general $\mu_i = \mu_i(T, P, x_2)$. Cum din start s-a stabilit că influența presiunii se neglijează, înseamnă că :

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{\text{sol}}}{\partial T}\right)_{P, x_2} dT + \left(\frac{\partial \mu_2^{\text{sol}}}{\partial x_2}\right)_{T, P} dx_2 = \left(\frac{\partial \mu_2^{\text{s}}}{\partial T}\right)_{P, x_2} dT \quad (708)$$

Se împarte expresia cu dT și se obține :

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{\text{sol}}}{\partial T}\right)_{P, x_2} + \left(\frac{\partial \mu_2^{\text{sol}}}{\partial x_2}\right)_{T, P} \cdot \left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_2^{\text{s}}}{\partial T}\right)_{P, x_2} \quad (709)$$

Dar

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{\text{s}}}{\partial T}\right)_{P, x_2} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial T}\right)_{P, x_2} = \left[\frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{\partial G^{\text{s}}}{\partial T}\right)_P\right]_{P, x_2} = -\left(\frac{\partial S^{\text{s}}}{\partial n_2}\right)_{T, P} = -\bar{S}_2^{\text{s}} \quad (710)$$

În mod similar $\left(\frac{\partial \mu_2^{\text{sol}}}{\partial T}\right)_{P, x_2} = -\bar{S}_2^{\text{sol}}$, așa că înlocuind în ecuația se obține :

$$-\bar{S}_2^{\text{sol}} + \left(\frac{\partial \mu_2^{\text{sol}}}{\partial x_2}\right)_{T, P} \cdot \left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_2^{\text{s}} \quad (711)$$

Pentru a putea calcula derivata $(\partial \mu_2^{\text{sol}} / \partial x_2)_{T, P}$ se scrie ecuația potențialului chimic în forma sa cea mai generală

$$\mu_2^{\text{sol}} = \mu_2^{\text{sol}} + RT \ln a_2 = \mu_2^{\text{sol}} + RT \ln x_2 + R \ln \gamma_2 \quad (712)$$

Pentru soluții ideale diluate γ_2 nu depinde de concentrație.

Dacă diferențiem ecuația de mai sus în raport cu x_2 se obține, în general,

$$\left(-\frac{\partial \mu_2^{\text{sol}}}{\partial x_2}\right)_{T,P} = RT \left(-\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} \quad (713)$$

Aşa că valoarea lui $(\partial x_2 / \partial T)_P$ din ecuația (711) este :

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_{P,\text{sat}} = \frac{\bar{S}_2^{\text{sol}} - \bar{S}_2^{\text{s}}}{RT \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2}\right)_{T,P}} = \frac{\Delta^{\text{sat}} H_{\text{diz}}}{RT^2} \quad (714)$$

în care $\bar{S}_2^{\text{sol}} - \bar{S}_2^{\text{s}} = \Delta^{\text{sat}} H_{\text{diz}} / T$ și reprezintă căldura soluției obținută prin dizolvarea unui mol de substanță pentru a forma o soluție saturată. Formarea unei soluții de solid în lichid poate fi considerată ca fiind alcătuită din două procese consecutive : topirea solidului și amestecarea celor două lichide. În cazul soluțiilor ideale entalpia de amestecare este zero și $\Delta^{\text{sat}} H_{\text{diz}}$ se identifică cu entalpia de topire a solidului, care nu depinde de natura solventului. Deci ecuația (714) poate fi scrisă (după împărțirea cu x_2) în forma :

$$\left(-\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_{P,\text{sat}} = \frac{\Delta^{\text{t}} H}{RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x_2}\right)_{T,P}} = \frac{\Delta^{\text{t}} H}{RT^2} \quad (715)$$

pentru soluții ideale, sau pentru soluții reale (716)

$$\left(-\frac{\partial \ln a_2}{\partial T}\right)_{P,\text{sat}} = \frac{\Delta^{\text{t}} H}{RT^2} \quad (716)$$

din care prin integrare între temperatura de topire, T_t , și un $T < T_t$ se obține :

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[\frac{\Delta^{\text{t}} H}{R} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (7)$$

Aceasta reprezintă ecuația solubilității solidului 2 dizolvat în solventul 1.

Pentru sisteme ideale, $\gamma_2 = 1$, și ecuația se simplifică.

Ea se numește ecuația Schröder-Van Laar.

Ecuația (714) se poate scrie și în forma :

$$\ln a_2 = - \frac{\Delta^{\text{t}} H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_t} \right] = B - \frac{A}{T} \quad (7)$$

sau pentru o soluție ideală

$$\ln x_2 = B - \frac{A}{T} \quad (7)$$

Ecuatia nu include nici o mărime termodinamică a solventului, deci solubilitatea ideală nu depinde de natura solventului. In plus $\ln x_2$ variaza liniar cu $1/T$.

Dacă se cunosc diferite valori ale solubilității la diferite temperaturi din reprezentarea grafică sau din ecuația analitică se poate calcula $\Delta^t H$. Astfel pe baza datelor de solubilitate ale naftalinei în nitrobenzen s-a găsit $\Delta^t H = 4650 \text{ cal/mol}$.

Exemplu 154

Să se calculeze solubilitatea naftalinei în benzen la 16°C dacă $\Delta^t H = 4558 \text{ cal/mol}$, $T_t = 353,4 \text{ K}$ iar presiunile de vapori ale naftalinei solide și lichide sunt date de ecuațiile :

$\ln P_1^{\text{os}} = 26,708 - 8712/T$ și $\ln P_1^{\text{ol}} = 16,1426 - 3992,01/(T - 71,29)$
Coeficientul de activitate variaza cu concentrația după ecuația :

$$\gamma_2 = \exp \frac{0,0762}{\left[1 + \frac{1,2472 x_2}{1-x_2} \right]^2}$$

Rezolvare

La presiuni joase se poate considera că :

$$a_2 = \gamma_2 x_2 = \frac{P_2^s}{P_2^{\text{sol}}} = \frac{P_2^{\text{os}}}{P_2^{\text{ol}}} = \frac{0,0328}{0,1134} = 0,2892$$

din care :

$$x_2 = \frac{a_2}{\gamma_2} = 0,2892 \exp \frac{-0,0762}{\left[1 + \frac{1,247 x_2}{1-x_2} \right]^2} = 0,2793$$

prin metoda încercărilor succesive.

Exemplu 155

Să se calculeze solubilitatea ideală a naftalinei în benzen și să se compare cu solubilitatea în benzen și alcool metilic exprimată sub formă de fracții molare : 0,241 și 0,018 . Să se explice diferența. $\Delta^t H = 19,03 \text{ kJ/mol}$, iar $t_t(^{\circ}\text{C}) = 80$.

Rezolvare

$$\ln x_2 = - \frac{(19080 \text{ J/mol})}{(8,314 \text{ J/mol})} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{353} \right) (\text{K}^{-1}) = -1,331$$

$$x_2 = 0,264$$

Diferențele se pot datora următorilor factori :

- $\Delta^t H$ s-a considerat constantă în intervalul de temperatură 20-80°C ; de fapt ea variază cu temperatura
- legea nu se aplică când solventul formează legături de hidrogen și solutul nu
- legea nu se aplică pentru substanțe disociabile în apă. Aceste soluții nu au comportare de soluții ideale la concentrații mici.

Ecuatiile de mai sus, care permit calcularea solubilității solidelor în lichide, dau posibilitatea tratării termodinamice a separării solventului din soluția care este răcită până la starea solidă. Punctul de congelare, solidificare a soluției diluate (mai exact temperatura la care începe înghețarea) este egală cu temperatura la care soluția devine saturată în raport cu solventul solid. La temperatura la care începe solidificarea, soluția și solventul solid sunt în echilibru, adică :

$$(C_1 + C_2)^{\text{sol}} = C_1^{\text{s}}$$

Presiunea vaporilor saturați ai solventului de deasupra soluției (care se identifică cu presiunea totală, deoarece solutul nu este volatil) ar trebui să fie egală cu presiunea de deasupra solventului solid. Deoarece presiunea de vaporii a solventului din soluție este întotdeauna mai mică decât a solventului pur, la aceeași temperatură, (legea Raoult), soluția va îngheța la o temperatură mai scăzută decât solventul. O relație cantitativă între scăderea punctului de îngheț a soluției și concentrației se obține dacă se aplică ecuația (715) pentru solvent, adică

$$\ln a_1 = - \frac{\Delta^t H_1}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right] \quad (717)$$

T_1^0 fiind temperatura de topire a solventului pur, iar $\Delta^t_{H_1}$ - entalpia sa de topire. Pentru o soluție ideală :

$$(1-x_2) = - \frac{\Delta^t_{H_1}}{R} \cdot \frac{T_1^0 - T}{T_1^0 \cdot T} \quad (718)$$

din care :

$$\Delta T = T_1^0 - T_1 = - \frac{RT_1^0 \cdot T_1 \ln(1-x_2)}{\Delta^t_{H_1}} \quad (719)$$

Deoarece x_2 este mică pentru că soluția este diluată, se dezvoltă $-\ln(1-x_2)$ în serie și se obține :

$$-\ln(1-x_2) = x_2 + \frac{x_2^2}{2} + \dots \quad (720)$$

și deasemenea deoarece diferența ΔT este mică putem considera $T_1^0 \cdot T_1 = T_1^{02}$.

Deci ecuația (717) se scrie :

$$\Delta T = \frac{RT_1^{02}}{\Delta^t_{H_1}} x_2 \quad (721)$$

Pentru soluții diluate $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2}$

Dacă considerăm că soluția este molală, $g_1 = 1000$ gr iar $g_2/M_2 = m$ adică chiar molalitatea. Ecuația (721) devine :

$$\Delta T = \frac{RT_1^{02}}{\Delta^t_{H_1}} \frac{M_1 g_2}{M_2 g_1} = \frac{RT_1^{02} M_1 g_2}{\Delta^t_{H_1} \cdot 1000 M_2} = \frac{0,002 T_1^{02}}{\Delta^t_{H_1}} \cdot \frac{g_2}{M_2} \quad (722)$$

în care $\Delta^t_{H_1} = \frac{\Delta^t_{H_1}}{M_1}$, adică căldura specifică de topire

Cantitatea $0,002 T_1^{02} / \Delta^t_{H_1} = K_{Cr}$, se numește constantă crioscopică și depinde numai de proprietățile solventului pur

$$\Delta T = K_{Cr} \cdot m = K_{cr} \frac{g_2}{M_2} \quad (723)$$

Ecuația permite determinarea masei moleculare a solutului dacă acesta nu se asociază sau disociază în solvent.

Determinarea masei moleculare prin metoda crioscopică este mai precisă decât prin metoda ebulioscopică.

În tabelul 18 sunt selectate câteva valori ale constantelor

crioscopice.

Tabel 18 Constante crioscopice K_{cr}

Solvent	$t_t (^{\circ}\text{C})$	$\Delta^t H (\text{cal/g})$	K_{calc}	K_{exp}
H_2O	0	79,7	1,856	1,84
C_6H_6	5,5	29,92	5,146	4,9
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-NO}_2$	5,7	22,6	6,83	6,9
CH_3COOH	16,6	43,7	3,81	3,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$	42,7	29,06	6,81	7,4

Exemplu 156

Să se calculeze K_{cr} a apei în punctul său de congelare dacă $\Delta^t H_{\text{H}_2\text{O}} = 333,68 \text{ J/g}$.

Rezolvare

$$K_{cr} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} R T_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\Delta^t H_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000} = \frac{(18 \text{ g/mol})(8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(273,16 \text{ K})^2}{(333,68 \text{ J/g})(1000)}$$

$$= 1,856 \text{ K/mol}$$

Exemplu 157

4 g de solut nevolatil sunt dizolvate în 250 g apă. Se obține : $\Delta T = 0,087$. Să se calculeze greutatea moleculară a solutului dacă $K_{cr} = 1,856 \text{ K/mol}$.

Rezolvare

$$\Delta T = K_{cr} \cdot m_2$$

$$m_2 = \frac{\Delta T}{K_{cr}} = \frac{0,087 \text{ K}}{1,856 \text{ K/mol}} = 0,047 \text{ mol}$$

$$m_2 = \frac{g_2 / M_2}{g_1} \cdot 1000 \text{ din care}$$

$$M_2 = \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot m_2} = \frac{(4 \text{ g})(1000)}{(250 \text{ g})(0,047)} = 344,69/\text{mol}$$

Ecuația (715) permite determinarea coeficientului de activitate al solutului, în soluții de neelectroliți.

Exemplu 158

Să se calculeze coeficientul de activitate al apei în soluție de alcool propilic la 0°C dacă molalitatea soluției este $m = 0,13146 \text{ mol/Kg}$; soluția se îngheață la $-0,239^{\circ}\text{C}$ iar $\Delta^{\text{t}}_{\text{H}_2\text{O}} = 6,01 \text{ KJ/mol}$.

Rezolvare

$$\ln a_1 = \frac{\Delta^{\text{t}}_{\text{H}_1}}{R} \left[\frac{1}{T_1^{\circ}} - \frac{1}{T} \right]$$

$$\begin{aligned} \ln a_1 &= \frac{(6,01 \cdot 10^3 \text{ J/mol})}{(8,314 \text{ J/mol, K})} \left[\frac{1}{273,16} - \frac{1}{272,92} \right] \\ &= \frac{(6,01 \cdot 10^3)(-0,239)}{(8,314)(273,16)(272,92)} = -2,32 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$a_1 = \exp(-2,32 \cdot 10^{-3}) = 0,998$$

$$n_1 = 1000 \text{ g} / 18 \text{ g/mol} = 55,556 \text{ moli}$$

$$n_2 = 0,13146 \text{ moli}$$

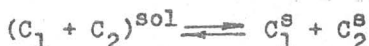
$$x_1 = \frac{55,556}{55,556 + 0,13146} = 0,9976$$

$$\gamma_1 = \frac{0,998}{0,9976} = 1,0004$$

3.12.5.6.2. Echilibru lichid-solid în sisteme cu eutectic.

Din punct de vedere al echilibrului solid-lichid cel mai simplu sistem cu doi componenți în ambele faze este sistemul în care componenții sunt complet miscibili în fază lichidă, dar cristalizează sub formă de componenți puri din topitură sau soluție. Acest sistem se numește sistem cu eutectic și este schițat în fig. 43 (b)

Un astfel de echilibru se schematizează, în general, prin :



Varianța sistemului este : $F = 2 - 3 + 2 = 1$; numărul de faze este trei adică solid pur, soluție saturată și vapori. Sistemul este monovariant. În cazul în care nu se ia în considerare faza de vapori $F = 2 + 2 - 2 = 2$ și sistemul este bivariant, iar la presiune constantă sistemul format din faze condensate (solide și lichide) devine monovariant. Adică fixarea temperaturii sau a compoziției definește starea de echilibru.

În acest tip de echilibru se obțin, conform ecuației de solubilitate, două curbe de solubilitate pentru cei doi componenți A și B, descrise de ecuațiile :

$$\ln x_A = \frac{\Delta^{\text{th}}_A}{R} \left[\frac{1}{T_A^{\text{o}}} - \frac{1}{T} \right] \quad \text{pentru curba } T_A^{\text{o}} - E \quad (724)$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta^{\text{th}}_B}{R} \left[\frac{1}{T_B^{\text{o}}} - \frac{1}{T} \right] \quad \text{pentru curba } E - T_B^{\text{o}} \quad (725)$$

La intersecția, E, a celor două curbe de cristalizare se separă simultan ambele solide A și B din soluția care devine saturată în raport cu ambii componenți. Temperatura T_E este cea mai mică temperatură la care soluția lichidă coexistă cu solidele A și B. În acest punct $F = 2 + 1 - 3 = 0$. Amestecul se numește eutectic, adică

cu punct de topire scăzut. Sub temperatura de topire T_E sistemul este constituit numai din cristale A și B.

Exemplu 159

Entalpia de topire a metalului A este 2,5 kJ/mol iar a metalului B 4 kJ/mol iar temperaturile lor de topire sunt 527° C respectiv 672° C.

Presupunând că metalele formează o soluție ideală să se construiască diagrama de fază și să se găsească compoziția și temperatura punctului eutectic.

Rezolvare

Curbele de solubilitate sunt descrise de ecuațiile :

$$\ln x_A = \frac{\Delta^t H_A^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_A^\circ} - \frac{1}{T} \right] \text{ și } \ln x_B = \frac{\Delta^t H_B^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_B^\circ} - \frac{1}{T} \right]$$

adică :

$$\begin{aligned} \lg x_A &= \frac{2500 \text{ J/mol}}{2,303(8,314 \text{ J/mol K})} \left[\frac{1}{800} - \frac{1}{T} \right] (\text{K}^{-1}) \\ &= 0,163 - \frac{130,344}{T} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg x_B &= \frac{4000 \text{ J/mol}}{2,303(8,314 \text{ J/mol K})} \left[\frac{1}{945} - \frac{1}{T} \right] (\text{K}^{-1}) \\ &= 0,221 - \frac{208,86}{T} \end{aligned}$$

Dacă se dau diferite valori lui T mai mici decât T° se pot calcula x_A și x_B . Spre exemplu pentru $T = 400$ K.

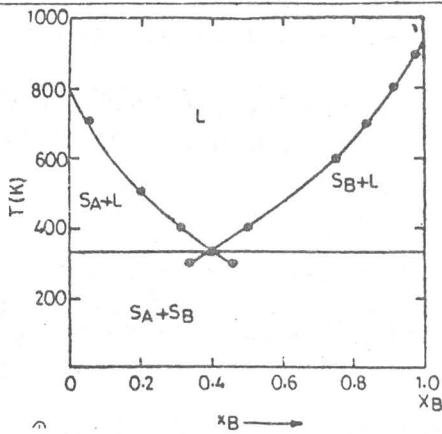
$$\lg x_A = 0,163 - \frac{130,344}{400} = -0,1629 \quad x_A = 0,6871$$

$$\lg x_B = 0,221 - \frac{208,86}{400} = -0,3011 \quad x_B = 0,5$$

În aceeași modalitate se calculează x_A și x_B pentru temperaturile: 300, 500, 600, 700, 800 și 900 K.

T(K)	300	400	500	600	700	800	900
x_A	0,535	0,6871	0,798	0,882	0,948	-	-
x_B	0,335	0,5	0,635	0,746	0,837	0,912	0,975

Se reprezintă grafic $T = f(x_A, x_B)$ și se obține diagrama :



Puncte de topire ale amestecului binar
funcție de compoziție

Coordonatele punctului eutectic sunt: $x_E = 0,6$ și $T_E = 331$ K

4. PRINCIPIUL III AL TERMODINAMICII. TEOREMA LUI NERNST.

PRINCIPIUL LUI PLANCK.

4.1. Teorema lui Nernst

În studiul termodinamic al proceselor, valorile lui ΔF și ΔG s-au calculat până acum din caracteristicile stării de echilibru. În cazul în care valorile lui ΔG sunt foarte mari (pozitive sau negative) măsurătorile de echilibru sunt dificile :

Pe baza principiului I și II al termodinamicii s-au putut calcula valorile ΔH din valoarea la o temperatură și valorile capacităților calorice ale reactanților și produșilor de reacție într-un interval de temperatură. În mod similar se calculează și valorile lui ΔS ; dar valoarea absolută a lui S nu se poate aprecia fără obținerea unor date de echilibru.

Din această cauză a fost necesară introducerea altui postulat al termodinamicii, principiul III, pe baza căruia se pot determina valorile lui ΔG și ΔF numai din date calorimetrice, adică din măsurători de capacități calorice și călduri de transformare fizice sau chimice ale sistemului.

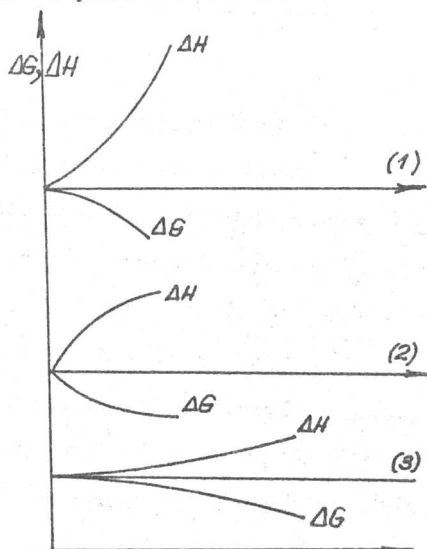
Principiul III a fost stabilit inițial de Nernst (1906); formularea i-a fost sugerată de studiul experimental larg a lui Richards (1902) asupra mărimilor termodinamice calculate din măsurători de forțe electromotoare în celule galvanice. Acesta a demonstrat că la temperaturi scăzute valoarea lui ΔG tinde spre valoarea lui ΔH mult mai repede decât liniar, deci că entropia reacțiilor chimice scade cu scăderea temperaturii conform ecuației Gibbs-Duhem

$$\frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta G}{T} = \Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad (1)$$

Condiția ca $\Delta G = \Delta H$ la temperaturi scăzute (adică $T \rightarrow 0$ K) din punct de vedere matematic, poate fi posibilă în trei cazuri diferite :

- 1) $(\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_P \neq 0$; $(\frac{\partial \Delta H}{\partial T})_P \neq 0$
- 2) $(\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_P = \pm \infty$; $(\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_P = \mp \infty$
- 3) $(\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_P = 0$; $(\frac{\partial \Delta H}{\partial T})_P = 0$,

adică cele două funcții, ΔG și ΔH , ating o valoare limită comună fiind tangente printr-o dreaptă comună, paralelă cu axa temperaturilor.



Nernst enunță principiul III al termodinamicii pe baza cazului (3) considerat mai sus și îl enunță în felul următor :

Fig. 44 Curbe matematice posibile ΔG și ΔH în apropiere de 0 K

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_P = \lim_{T \rightarrow 0} (\frac{\partial \Delta H}{\partial T})_P = 0 \quad , \quad \text{adică} \quad (2)$$

valorile coeficienților termici ai lui ΔG și ΔH tind asimptotic spre zero când $T \rightarrow 0$ K.

Deoarece $(\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_P = -\Delta S$ înseamnă că și

$$\lim_{T \rightarrow 0} (-\Delta S) = 0 \quad (3)$$

și deci

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_P = 0 \quad (4)$$

care înseamnă că odată cu scăderea temperaturii spre 0 K, la sistemele în echilibru, variația de entalpie liberă, ΔG , și de entalpie, ΔH (deci de energie internă) devin independente de temperatură și în plus, la 0 K procesele decurg fără variație

de entropie și de capacitate calorică.

Deci, la temperaturi scăzute, entropia nu mai este funcție de stare și tinde către o valoare constantă, care nu mai depinde de parametrii de stare, pentru că :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (5)$$

La 0 K entropia sistemului nu mai poate fi modificată prin nici un proces, ceea ce înseamnă că izoterma se identifică cu adiabata.

Deci reprezentarea teoremei lui Nernst se poate face prin una din ecuațiile necesare și suficiente :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(-\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = 0 \quad \text{sau} \quad \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S) = 0 \quad (6)$$

Intr-adevăr :

$$\left(-\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{T=0} = \left(\frac{\Delta G - \Delta H}{T} \right)_{T=0} = 0/0, \text{ nedeterminare} \quad (7)$$

îndepărtează prin regula l'Hôpital :

$$\left(-\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{T=0} = \left[\frac{\left(-\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P - \left(-\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P}{1} \right]_{T=0} \quad (8)$$

$$\Delta S_{T=0} = \Delta S_{T=0} + (\Delta C_P)_{T=0} \quad (9)$$

Cum $\Delta S_{T=0}$ și $(\Delta C_P)_{T=0} = 0$, care înseamnă că valorile capacităților calorice ale reactanților și produsilor de reacție sunt egale ; dacă aceste valori sunt calculate cu ecuația Debye, $C_P = aT^3$, capacitățile calorice, la 0 K, devin zero.

4.2. Principiul lui Planck.

Dacă principiile I și II sunt stabilite și enunțate pe baza unor certe fapte experimentale, principiul III își găsește justificare numai în mecanica statistică cuantică.

La 0 K, sistemele ajung în starea cu cea mai mică energie, deoarece la această temperatură factorul Boltzman

$$\exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \gg \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

și deci probabilitatea stărilor cu E_0 este mult mai mare decât a stărilor cu energie mare, E_i . În același timp, la această temperatură $S_0 = k \ln \Omega_0$. Această valoare Ω_0 din cauza energiei minime, E_0 , corespunde la o singură microstare, $\Omega_0 = 1$. Ω_0 reprezintă degenerarea cuantică a stării fundamentale a cărei probabilitate este dată de ecuația :

$$\Omega = \Omega_0 \cdot e^{-E_0/kT} \quad (10)$$

Exemplu 160

Să se calculeze entropia cristalelor de CO la 0 K. Știind că există două posibilități de aranjare a moleculelor în cristal.

CO	CO	CO	CO		CO	CO	OC	CO
CO	CO	CO	CO	și	OC	CO	CO	OC
CO	CO	CO	CO		OC	CO	CO	CO
CO	CO	CO	CO		CO	OC	CO	OC

Rezolvare

Presupunând că rețeaua cristalină care se formează este un amestec a celor două tipuri de molecule și că fracția molară a fiecărei specii este jumătate din entropia cristalului de CO, entropia se calculează cu expresia

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_0 = -R [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \\ &= -R \left[\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right] = \end{aligned}$$

$$= R \ln 2 = 8,341 \text{ (J/mol, K)} \ln 2 = 5,76 \text{ J/mol, K}$$

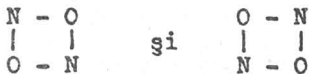
Valoarea din tabel este 5,14 J/mol, ceea ce sugerează că amestecul nu este format din 50 % din cele două specii moleculare

Exemplu 161

Să se calculeze S_0 pentru moleculele de NO la 0 K.

Rezolvare

Asemănător CO, N_2 sau O_2 în cristalele de NO pot exista diferite aranjamente ale moleculelor în rețea. În plus, s-a constatat că NO se găsește sub formă de dimer la temperaturi scăzute așa că structurile posibile pot fi



Dacă considerăm că repartitia fiecărei specii de dimer este de 50 % valoarea entropiei la 0 K va fi

$$S_0 = - \frac{R}{2} \left[\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right] = 2,88 \text{ j/mol, K}$$

Valoarea corectă este 2,76 j/mol, K.

Pentru un cristal pur perfect, mecanica cuantică prevede că starea fundamentală de energie minimă este nedegenerată, adică $\Omega_0 = 1$, așa că se obține postulatul lui Planck :

$$S_{T=0} = 0 \quad (11)$$

care arată că toate substanțele pure cristalizate perfect au, la 0 K, o entropie identică, minimă care poate fi considerată convențional zero.

S-a calculat că degenerarea, Ω_0 , trebuie să fie $10^{10^{20}}$ pentru ca să apară o entropie reziduală la 0 K.

Intr-adevăr, dacă se consideră că entropia se poate măsura cu o precizie de $10^{-4} R$, atunci din ecuația $S_0 = k \ln \Omega_0$ se poate aprecia $\ln \Omega_0 \approx 10^{20}$ sau $\lg \Omega_0 = 10^{20}$ din care $\Omega_0 = 10^{10^{20}}$ (pentru $R = 8,314 \text{ j/mol K} \approx 1$ și $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ j/K}$).

Corespunzător postulatului lui Planck, funcțiile termodinamice la 0 K au următoarele valori :

$$G_0 = H_0 - TS_0 \quad (13)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p = 0 \quad (14)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_V = 0 \quad (15)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0 \quad (16)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 \quad (17)$$

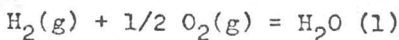
$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (18)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (19)$$

Consecința cea mai importantă este posibilitatea calculării valorii absolute a entropiei unei substanțe pure din date calorimetrice care a fost prezentată în capitolul 3.5.2.

În același capitol s-a enunțat principiul III ca principiul imposibilității atingerii temperaturii OK. Deasemenea s-a prezentat enunțul cel mai generalizat a lui Lewis și Randall.

În afară de demonstrarea imposibilității atingerii temperaturii OK există câteva sisteme a căror comportare nu se supune, în mod aparent, cerințelor principiului III al termodinamicii, adică valorile unor funcții termodinamice calculate din date de echilibru și din măsurători termice, calorimetrice nu coincid. Spre exemplu pentru reacția :



ΔS_0 (din date calorimetrice) = -153,6 j/mol,K iar

ΔS_0 (din date de echilibru) = $\frac{\Delta H_0 - \Delta G_0}{T} = -163,3 \text{ j/mol,K}$,

deci o diferență destul de mare de 10 j/mol,K.

Explicarea acestei diferențe a fost posibilă prin calcularea entropiilor din date spectroscopice folosind metodele termodinamicii statistice.

Hidrogenul este format din orto și parahidrogen. Diferența între cele două valori ale entropiei s-ar datora neatingerii unui

echilibru real între cele două forme de hidrogen (care diferă prin spinii nucleari) în timpul măsurătorilor la temperaturi joase (fig. 45). Dacă s-ar stabili un echilibru real, pe măsura

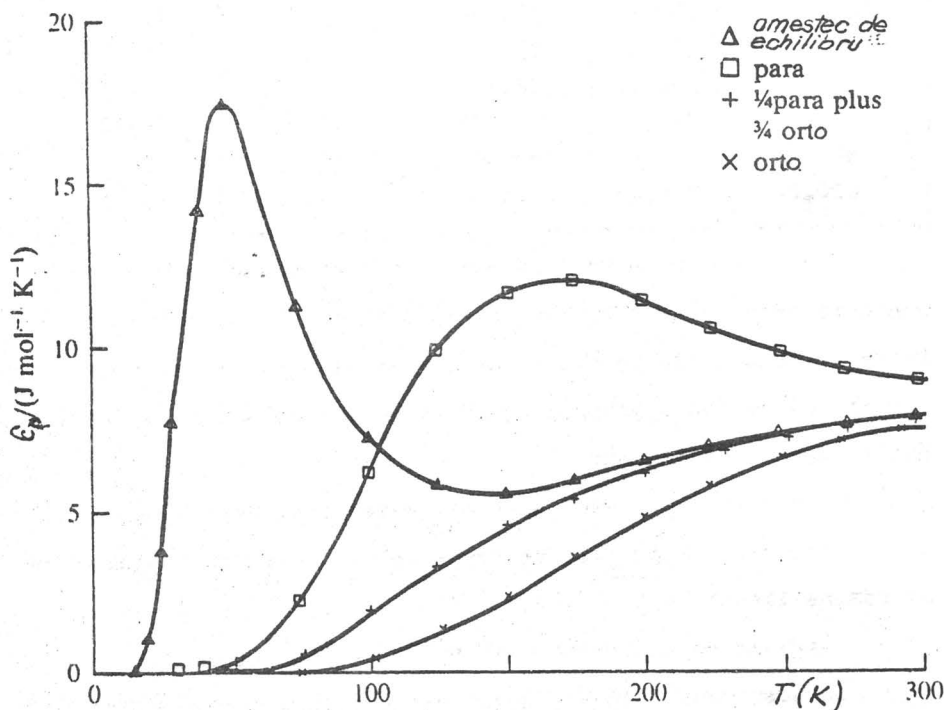


Fig. 45 Capacități calorice ale H_2 funcție de temperatură.

scăderii temperaturii s-ar forma mai mult parahidrogen iar la 0 K ar fi prezent numai parahidrogen și entropia ar fi zero. În realitate, măsurătorile au arătat că la 0 K amestecul este 3/1 orto/parahidrogen și entropia este pozitivă. Dacă se folosește un catalizator corespunzător unei conversii orto-parahidrogen, atunci se pot obține date de echilibru corecte, iar valoarea corectată a entropiei calculate ca aria de sub curba din figura 45, ar fi $-163,2 \text{ j/mol K}$.

Tabelul 19 conține corecții pentru astfel de abateri.

Tabel 19

Entropii molare

Substanța	T(K)	S_0 (spectro) (j/mol, K)	S_0 (calorim) (j/mol, K)	Abatere (j/mol, K)
CO	298,1	197,958	193,3	47
COCl ₂	280,6	285,60	278,78	6,82
H ₂ O	298,1	188,70	185,27	3,43
N ₂ O	298,1	219,999	215,22	4,78
NO	121,4	183,05	179,9	3,2
ClO ₃ F	226,48	261,88	251,75	10,13

Din tabel se observă că există multe substanțe care nu respectă principiul III. Spre exemplu în cazul CO, diferența între entropiile de zero s-ar datora existenței în cristalele de monoxid de carbon a grupărilor CO și OC în același timp, care nu mai înseamnă cristal pur.

Un alt caz, cu totul special, este cazul Heliului, pentru care principiul al treilea se poate aplica în ciuda faptului că He rămâne lichid la 0 K (Vinen, 1966).

Diagrama de fază a He este prezentată în figura 46.

În acest caz special, curba de echilibru lichid-solid la presiuni înalte nu coboară până la presiuni joase ca să întâlnească curba lichid-vapori și să formeze punctul triplu. Mai mult, această curbă, s-l, prezintă o variație orizontală pentru temperaturi care tind spre 2 K. Acest lucru se întâmplă datorită faptului că la 2,2 K are loc o tranziție $\text{He}^{\text{I}} \rightleftharpoons \text{He}^{\text{II}}$, un lichid cu proprietăți speciale: conductivitatea termică este de 100 ori mai mare decât a Cu sau Ag, devine fluid cu o vâcositate mai mică decât a apei (10^{-9} CP), iar entropia sa tinde la zero (deși nu este zero) când $T \rightarrow 0$ K (fig. 47).

Tranzițiile prezentate în figurile 46 și 47 se numesc tranziții λ și sunt tranziții de ordinul doi spre deosebire de tranzițiile de fază studiate în capitolul 3, care sunt tranziții

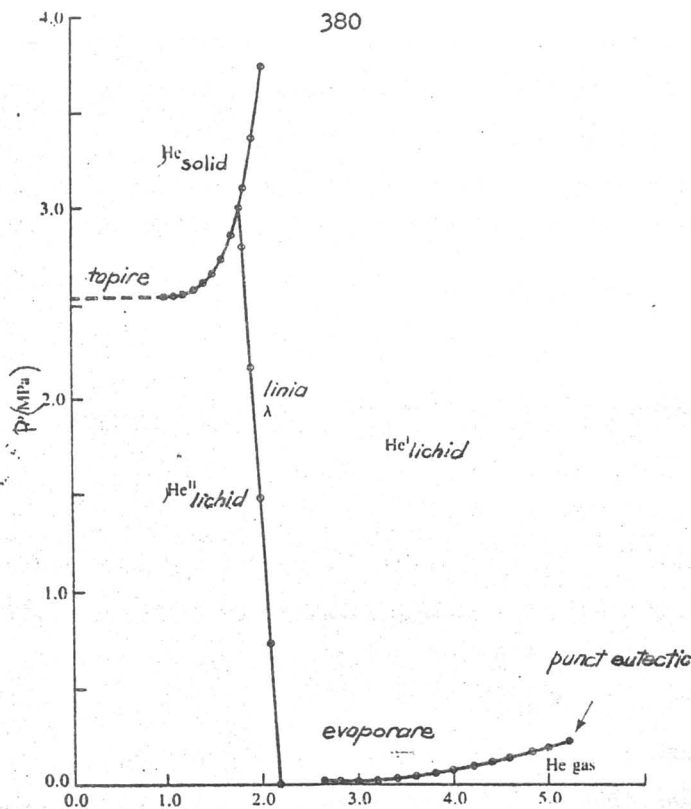


Fig. 46 Diagrama de fază a Heliului

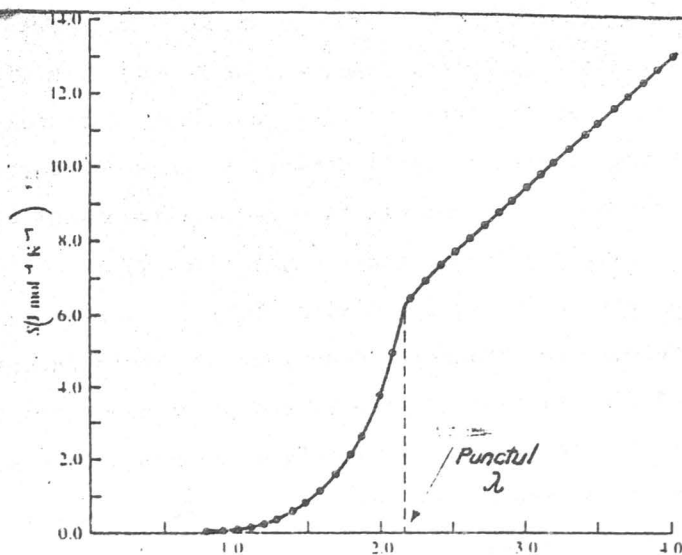


Fig. 47 Entropia ^4He în echilibru cu vaporii săi

de fază de ordinul unu și care respectă ecuația Clausius-Clapeyron. Tranzițiile de ordinul unu sunt însoțite de $\Delta S \neq 0$ și $\Delta V \neq 0$ în timp ce tranzițiile de ordinul doi au $\Delta S = 0$ sau $\Delta V = 0$ și prezintă discontinuități ale derivatelor de ordinul doi ale lui G , ca de exemplu capacitatea calorică C_p .

5. SPECULATIE ASUPRA UNEI TEMPERATURII SUPERIOARE LIMITA. PRINCIPIUL IV AL TERMODINAMICII.

Nu este impropriu să închei această carte fără a introduce o idee bizară a anilor 70-80 (D.C.Kelly, 1973) referitoare la posibilitatea existenței principiului IV al termodinamicii care s-ar enunța în felul următor :

"Există o limită superioară în scara temperaturii ".

Se consideră un mol de H_2 care se încălzește continuu într-o incintă închisă de volum constant. La temperaturi foarte înalte au loc o mulțime de fenomene cum ar fi, de exemplu, creșterea puternică a capacității calorice. Aceasta s-ar datora formării de noi particule cum ar fi atomii de hidrogen, ioni de hidrogen, pozitroni - electroni, etc. În acele domenii în care C_v rămâne aproape constantă energia permanentă cu care se alimentează sistemele conduce la mărirea temperaturii : $\Delta E = C_v \Delta T$.

Există în această variație o limită, 10^{12} K.

Peste această valoare se consideră că este mai economic ca energia introdusă să fie utilizată pentru generarea de noi particule fundamentale, la o temperatură aproximativ constantă, decât să se crească energia internă a unui număr fix de particule prin creștere suplimentară de temperatură. Valoarea limită a temperaturii, 10^{12} K, s-a obținut observând că particulele cu energie

cinetică mai mare decât masa de repaus a protonilor, generează noi particole prin ciocniri, în care energia de exces este transformată în masă adițională.

Am să închei această scurtă expunere asupra teoriilor și conceptelor termodinamice cu aserțiunea lui Einstein asupra termodinamicii.

" O teorie este cu atât mai impresionantă cu cât este mai simplă în ipotezele ei și cu cât corelează mai multe fapte diferite, și cu cât este mai extinsă aria de aplicabilitate. De aceea, termodinamica clasică a făcut asupra mea o impresie foarte adâncă. Ea este singura teorie fizică de cuprindere universală de care sunt convins că, în cadrul aplicabilității conceptelor ei de bază, nu va fi niciodată depășită ".

Albert Einstein

Autobiographical Notes, pg 33 in the
Library of Living Philosophers, vol.VII;
Albert Einstein : Philosopher-Scientist,
ed. by P.A.Schilpp
Open Court Publishing Company,
La Salle, Illinois, 1973.

BIBLIOGRAFIE

- S.CARNOT, " Reflexions sur la puissance motrice du feu ",
Bachelier, Paris, 1824.
- C.CARATHEODORY, Math.Ann.,61, 355,1909.
- N.S.CRAIG, "Entropy Analysis", VCH.Publishing Inc., 1992
- S.K.DOGRA și S.DOGRA, "Physical Chemistry Thorough Problems",
Wiley Eastern Lim., New J, 1984.
- D.F.EVANS și H.WENNERSTROM, " The Colloidal Domain where Physical
Chemistry, Biology and Technology Meet",VCH Publi-
shers Inc., 1994.
- R.FOX , " The caloric theory of Gases from Lavoisier to Regnault",
Clarendon, Oxford University Press, 1971.
- Aa.Fredenslund, J.G.Gmehling și R.Rasmunssen, " Vapor Liquid
Equilibria using UNIFAC ", Elsevier, Amsterdam,1977.
- J.W.GIBBS, "The Collected Work", Yale University Press, New
Haven, 1957
- Y.A.GHERASIMOV,V.DREVIING,E.BREMIN, A.KISELEV,L.LEBEDEV,G.PANCHENKO
și A.Shlygin , "Physical Chemistry", MIR Publishers,Moskow,1974.
- E.A.GUGGENHEIM, " Thermodynamics", North Holland, Amsterdam,1986.
- M.I.Mc.GLASHAN, " Chemical Thermodynamics of Materials",North-
Holland, New York, Amsterdam, 1983.
- R.HAASE, "Thermodynamics of Irreversible Processes, Addison Wesley
Reading Mass, 1968.
- J.M.HÖNIG, " Thermodynamics", Elsevier Scientific.Publ.Co.,1982.
- J.H.HÖLDEBRAND și R.L.SCOTT, "Regular Solutions ",Prentice Hall
Inc., New York, 1962.
- IUPAC, " Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical
Quantities and Units, Pure Appl.Chem.Appendix w,
51, 1-41, 1979;54,1239,1982 și J.Chem.Thermodynamics
14,805,1982.

- J.P.JOULE, Phil.Trans., 140, 61, 1850.
- A.JOHNSON și H.w.HUANG, Can.J.Technol., 33,421,1955
- D.C.KELLY, " Thermodynamics and Statistical Physics",Academic Press, New York, 1973.
- K.KOJIMA și K.TOCHIGI,"Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method ", Elsevier,Amsterdam, 1979.
- I.M.KLOTZ și R.M.Rosenberg, "Chemical Thermodynamics" John Wiley and Sons Inc., 1994.
- M.B.KING, "Phase Equilibrium in Mixtures",Pergamon Press, London, 1969.
- C.H.P.LUPIS, "Chemical Thermodynamics of Materials",North-Holland New York, Amsterdam, Oxford, 1983.
- G.N.LEWIS și G.E.GIBSON, J.Amer.Chem.Soc., 42, 1529, 1920.
- G.N.LEWIS și M.RANDALL, "Thermodynamics", Mc Graw Hill, New York 1923.
- J.NYVLT, "Solid-Liquid Phase Equilibria", Elsevier Scientific Pub., Amsterdam, 1976.
- H.A.J.OONK, "Phase Theory ", Elsevier Scientific Publishing Co., 1981.
- L.ONICIU și I.ZSOKO, "Chimie Fizică", vol.II, Ed.Tehnică, București, 1968.
- M.PLANCK, "Thermodynamik", Veit Co.Leipzig, 1911.
- I.PRIGOGINE și R.DE FAY, "Chemical Thermodynamics",Longmans,Green and Co.,New York, 1954.
- T.W.RICHARDS, Z.Phys.Chem., 42, 129, 1902.
- B.RUMFORD, Phil.Trans., 88, 80, 1798.
- S.I. for AIChE Publication II X-95 of the American Institute of Chemical Engineers, 1979.
- S.SANDULESCU, "Chimie Fizică", vol.1, Ed.Stiințifică și Enciclopedică București, 1979.
- S.I.SANDLER, "Chemical and Engineering Thermodynamics" Wiley and Sons Inc., 1977.

- S.I.SANDLER, "Models for the Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations ", Marcel Dekker. Inc., 1994.
- D.B.A.SHERWOOD, "Introductory Chemical Thermodynamics " Longman Group Ltd., 1971.
- R.VILCU, "Termodinamica chimică", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1975.
- W.F.VINEN, Endeavour, 23, 3, 1966.
- A.WILSON, "Thermodynamics and Statistical Mechanics ", Cambridge University Press, 1957.
- G.WILSON, J.Amer.Chem.Soc., 86, 127, 1964.
- S.E.WOOD şi R.BATINO, "Thermodynamics of Chemical Systems", Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- F.T.WALL, "Chemical Thermodynamics", W.H.Freeman and Co., San Francisco, 1974.

ANEXA A

UNITATI SI SI CONSTANTE FUNDAMENTALE

Tabel A.1. Unități de bază SI

Mărimea	Nume	Simbol
Lungime	metru	m
Masă	kilogram	kg
Timp	secunda	s
Curent electric	amper	A
Temperatură termodinamică ¹	kelvin	K
Cantitatea de substanță ²	mol	mol
Intensitatea luminii	candela	cd

¹ A 13-a Conferință Generală de Greutăți și Măsuri din 1967 a recomandat ca simbolul K să fie utilizat pentru temperatură termodinamică și pentru interval de temperatură și că simbolul K sau grad se abandonează. Kelvinul se definește ca 1/273,16 din temperatura termodinamică a punctului triplu al apei.

² Cantitatea de substanță trebuie exprimată în unități de moli, 1 mol fiind numărul lui Avogadro de particole sau grup de molecule, chiar dacă aceștia sunt electroni, atomi, molecule, reactanți sau produși de reacție ai unei reacții chimice.

Tabel A.2. Unități SI derivate

Mărimea	Nume	Simbol	Exprimarea în alte unități
Forța	newton	N	m kg s^{-2}
Presiunea	pascal bar	Pa bar	N m^{-2} N m^{-2}
Energie, lucru, cantitate de căldură	joule	J	N m
Putere	watt	W	J s^{-1}
Cantitatea de electricitate	coulomb	C	A s
Potențial electric, forță electromotoare	volt	V	$\text{W A}^{-1}, \text{J C}^{-1}$
Temperatura Celsius	grade celsius	°C	K
Capacitate calorică, entropie	joul/kelvin		J K^{-1}
Restul unităților se numesc tolerate			

Tabel A.3.

Valori recomandate (1986) ale constantelor fizice fundamentale

Mărimea	Simbol	Valoare	Unitate	Incertitudine relativă (ppm)
Viteza luminii în vid	c	2997924,58	m s ⁻¹	(exact)
Permeabilitatea vidului	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} =$ 12,566370614	NA ⁻² 10 ⁻⁷ NA ⁻²	(exact)
Permitivitatea vidului	ϵ_0	$1/\mu_0 c^2$ 8,854187817	10 ⁻¹² F m ⁻¹	(exact)
Constanta newtoniană a gravitației	G	6,67259(85)	10 ⁻¹¹ m ³ kg ⁻¹ s ⁻²	128
Constanta Planck	h	6,6260755(40)	10 ⁻³⁴ J s	0,60
$h/2\pi$	$\hbar$	1,05457266(63)	10 ⁻³⁴ J s	0,60
Sarcina elementară	e	1,60217733(49)	10 ⁻¹⁹ C	0,30
Masa electronului	m_e	9,1093897(54)	10 ⁻³¹ kg	0,59
Masa protonului	m_p	1,672623(10)	10 ⁻²⁷ kg	0,59
Raport de masă proton-electron	m_p/m_e	1836,152701(37)		0,020
Constanta de structură fină $\frac{1}{2} \mu_0 e c^2 / h$	α	7,29735308(33)	10 ⁻³	0,045
Invers. a constantei de structură fină	α^{-1}	137,0359895(61)		0,045
Constanta Rydberg $\frac{1}{2} m_e c \alpha^2 / h$	R_∞	10973731,534(13)	m ⁻¹	0,0012
Constanta Avogadro	N_A, L	6,0221367(36)	10 ²³ mol ⁻¹	0,59
Constanta Faraday $N_A \cdot e$	$\mathcal{F}$	96485,309(29)	C mol ⁻¹	0,30
Constanta molară a gazului	R	8,314510(70)	J mol ⁻¹ K ⁻¹	8,4
Constanta Boltzmann R/N_A	k	1,380658(12)	10 ⁻²³ J K ⁻¹	8,5
Constanta Stefan-Boltzmann $(\pi^2/60) k^4 / \hbar^3 c^2$	σ	5,67051(19)	10 ⁻⁸ W m ⁻² K ⁻⁴	34
Unități care nu sunt SI, utilizate cu unități SI				
Electron-volt (e/C) J = {e} J Unitatea atomică de masă $1 u = m_u = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C})$	eV	1,60217733(49)	10 ⁻¹⁹ J	0,30
	u	1,6605402(10)	10 ⁻²⁷ kg	0,59

ANEXA A

Tabel A.4. Unități și conversia în unități tolerate

Mărimea	Simbol	Valoare
Volumul standard al gazului	V^0	22,414 l/mol g la 0°C și 1 atm
Presiunea	P	1 atm = 760 torr = 760 mm Hg = 101325 N/m ² = 101325 Pa = 1,01325 bari = 10,33 Kg/m ²
Temperatura	T	$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,16 =$ $[^{\circ}\text{F} + 459,6]/1,8 = ^{\circ}\text{R}/1,8$ $^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32)/1,8$
Constanta molară a gazului	R	8,3143 j/mol,K = 0,082 dm ³ atm/mol,K = 1,987 cal/mol,K

TABEL 4.5

Relația între diferitele unități de energie

Unitate	Joule	Erg	calorie termochimică	calorie internățională	cm ³ .atm	electron-volt	Kilowatt-h
Joule	1	10 ⁷	2,39006x10 ⁻¹	2,38846x10 ⁻¹	9,86923	6,24192x10 ¹⁸	2,7778x10 ⁻⁷
Erg	10 ⁻⁷	1	2,39006x10 ⁻⁸	2,38846x10 ⁻⁸	9,86923x10 ⁻⁷	6,24192x10 ¹¹	2,7778x10 ⁻¹
Caloriile termochimică	4,18400	4,18400x10 ⁷	1	0,99933	4,12929x10	2,61162x10 ¹⁹	1,16222x
Calorie internățio- nală	4,18680	4,18680x10 ⁷	1,00067	1	4,13206x10	2,61337x10 ¹⁹	1,16300x10
cm ³ .atm	1,01325x10 ⁻¹	1,01325x10 ⁶	2,42173x10 ⁻²	2,42011x10 ⁻²	1	6,32463x10 ¹⁷	2,81458x10
l.atm	1,01328x10 ²	1,01328x10 ⁹	2,42180x10	2,42018x10	1,00003x10 ³	6,32482x10 ²⁰	2,81467x10
Electron-volt	1,60207x10 ⁻¹⁹	1,60206x10 ⁻¹²	3,82904x10 ⁻²⁰	3,82645x10 ⁻²⁰	1,584112x10 ⁻¹⁸	1	4,45019x10
Kilowatt-h	3,6000x10 ⁶	3,6000x10 ¹³	8,60421x10 ⁵	8,5985x10 ⁵	3,55292x10 ⁷	2,24709x10 ²⁵	1

CAPACITATI CALORICE MOLARE MEDII LA PRESIUNE CONSTANTA
PENTRU CITEVA SUBSTANTE ¹

$$C_p(\text{cal mol}^{-1}) = A + B(T/K) + C(T/K)^2 + D(T/K)^3$$

Substanța	A	$10^3 B$	$10^6 C$	$10^9 D$
Argon	4,969	-0,00767	0,01234	
Hidrogen	6,483	2,215	-3,298	1,826
Azot	7,440	-3,42	6,400	-2,790
Oxigen	6,713	-0,000879	4,170	-2,544
Monoxid de carbon	7,373	-3,07	6,662	-3,037
Dioxid de carbon	4,728	17,54	-13,38	4,097
Clor	6,432	8,082	-9,241	3,695
Amoniac	6,524	5,692	4,078	-2,830
Apă	7,701	0,4595	2,521	-0,859
Metan	4,598	12,45	2,860	-2,703
Etan	1,292	42,54	-16,57	2,081
Propan	-1,009	73,15	-37,89	7,678
n-Butan	2,266	79,13	-26,47	-0,674
n-Pentan	-0,866	116,4	-61,63	12,67
Etenă	6,406	18,10	-11,96	3,373
Benzen	-8,101	113,3	-72,06	17,03
Ciclohexan	-13,028	146,0	-60,27	3,156
Toluen	-5,817	122,4	-66,05	14,73

¹ R.C.Reid, J.M.Prausnitz and T.K.Sherwood. "The Properties of Gases and Liquids", 1977, 3 rd.edn. New York : McGraw-Hill. Aceste valori sunt pentru substanțele în stare de vapori sau gaz.

ANEXA C

Tabel C.1. Incremente de funcții entalpice : $T^{-1}[H_T^0 - H_O^0]^{1,2}$

Substanța	$T^{-1}[H_T^0 - H_O^0] \text{ (J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$						
	$\Delta H_T^0 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	298,15	400	600	800	1000	1500
H ₂ (g)		28,401	28,504	28,794	28,958	29,146	29,836
O ₂ (g)		29,124	29,272	29,879	30,649	31,386	32,854
N ₂ (g)		29,08	29,10	29,28	29,65	30,13	31,38
C (gr)		21,921	21,642	21,363	21,221	21,135	21,023
CO (g)	-113,82	29,109	29,137	29,366	29,817	30,365	31,679
CO ₂ (g)	-393,14	31,415	33,423	37,119	40,211	42,758	47,371
H ₂ O (g)	-238,915	33,213	33,380	33,999	34,865	35,882	38,664
Metan (g)	- 66,505	33,60	34,72	38,65	43,51	48,49	59,54
Etan (g)	- 68,20	39,83	44,69	55,73	66,53	76,36	96,11
Propan (g)	- 81,67	49,45	58,20	76,19	92,72	107,19	135,48
Etenă (g)	227,313	33,560	37,041	42,727	47,066	50,585	57,296
Benzen (g)	100,416	47,74	60,29	85,69	107,78	126,19	160,00
Toluen (g)	73,220	60,42	76,02	106,94	134,01	156,69	198,74

1) TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons. TX : Thermodynamics Research Center.

2) Aceste valori au fost calculate pentru starea standard la 1 atm. Diferența de 1 bar nu este semnificativă.

SI DEBYE

1. Funcții termodinamice Einstein-Planck
pentru un vibrator liniar armonic.

$$x = \frac{\Theta}{T} = \frac{h\nu}{kT} = 4.798 \times 10^{-11} \frac{\nu}{T} \quad C_{PE} = PE \left(\frac{\Theta}{T} \right) = R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

$$\frac{U_E - U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T PE \left(\frac{\Theta}{T} \right) dT = R \frac{x}{e^x - 1} = \frac{U_{PE}}{T}$$

$$-\frac{A_E - U_0}{T} = \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T PE \left(\frac{\Theta}{T} \right) dT = -R \ln(1 - e^{-x}) = \frac{\Phi_{PE}}{T}$$

$$S_E = \frac{U_E - A_E}{T}$$

$x = \frac{\Theta}{T}$	C_{PE}	$\frac{U_{PE}}{T}$	S_{PE}	Φ_{PE}
0	1,986	1,986		
0,10	1,983	1,888	6,560	4,67
0,15	1,981	1,841	5,730	3,89
0,20	1,979	1,761	5,190	3,39
0,25	1,976	1,747	4,740	2,99
0,30	1,974	1,702	4,390	2,68
0,35	1,967	1,659	4,080	2,42
0,40	1,960	1,615	3,820	2,20
0,45	1,952	1,572	3,600	2,02
0,50	1,945	1,531	3,380	1,85
0,55	1,938	1,490	3,200	1,709
0,60	1,928	1,449	3,031	1,581
0,65	1,918	1,410	2,877	1,467
0,70	1,908	1,371	2,736	1,364
0,75	1,896	1,334	2,604	1,270
0,80	1,884	1,297	2,484	1,185
0,85	1,871	1,260	2,369	1,108
0,90	1,858	1,224	2,262	1,037
0,95	1,844	1,191	2,162	0,972
1,00	1,829	1,156	2,068	0,911
1,05	1,814	1,123	1,979	0,856
1,10	1,798	1,090	1,895	0,804
1,15	1,782	1,058	1,815	0,756
1,20	1,765	1,027	1,740	0,712
1,25	1,747	0,997	1,668	0,671
1,30	1,729	0,968	1,600	0,632
1,35	1,711	0,939	1,535	0,596
1,40	1,692	0,911	1,473	0,563
1,45	1,673	0,883	1,414	0,531
1,50	1,659	0,856	1,358	0,502
1,55	1,633	0,829	1,304	0,474
1,60	1,612	0,804	1,252	0,448
1,65	1,592	0,779	1,203	0,424
1,70	1,570	0,755	1,156	0,401
1,75	1,549	0,731	1,111	0,379
1,80	1,527	0,708	1,067	0,359
1,85	1,505	0,686	1,026	0,340
1,90	1,483	0,664	0,986	0,322
1,95	1,461	0,633	0,948	0,305
2,00	1,439	0,622	0,911	0,289
2,10	1,393	0,582	0,842	0,259

$x = \frac{\theta}{T}$	C_{PE}	$\frac{U_{PE}}{T}$	S_{PE}	Φ_{PE}
2,20	1,348	0,545	0,778	0,233
2,30	1,302	0,510	0,719	0,210
2,40	1,256	0,476	0,665	0,189
2,50	1,210	0,444	0,614	0,170
2,60	1,164	0,414	0,568	0,153
2,70	1,119	0,386	0,525	0,138
2,80	1,074	0,360	0,485	0,125
2,90	1,030	0,336	0,448	0,112
3,00	0,986	0,312	0,414	0,102
3,10	0,943	0,291	0,382	0,092
3,20	0,901	0,270	0,353	0,083
3,30	0,860	0,251	0,326	0,075
3,40	0,820	0,233	0,301	0,067
3,50	0,781	0,217	0,277	0,061
3,60	0,744	0,201	0,256	0,055
3,70	0,707	0,187	0,236	0,050
3,80	0,672	0,173	0,218	0,045
3,90	0,637	0,160	0,201	0,041
4,00	0,604	0,148	0,185	0,037
4,20	0,542	0,127	0,157	0,030
4,40	0,484	0,109	0,133	0,025
4,60	0,431	0,0927	0,113	0,020
4,80	0,383	0,0790	0,096	0,016
5,00	0,339	0,0673	0,081	0,014
5,20	0,300	0,0573	0,068	0,011
5,40	0,262	0,0487	0,058	0,009
5,60	0,232	0,0413	0,049	0,007
5,80	0,204	0,0353	0,041	0,006
6,00	0,178	0,0297	0,035	0,005
6,40	0,136	0,0251	0,024	0,003
6,80	0,103	0,0151	0,017	0,002
7,20	0,077	0,0107	0,014	0,001
7,60	0,057	0,0076	0,009	0,001
8,00	0,042	0,0053	0,006	0,001
8,40	0,032	0,0038	0,004	0,000
8,80	0,023	0,0030	0,003	
9,20	0,017	0,0018	0,002	
9,60	0,012	0,0013	0,001	
10,00	0,009	0,0009	0,001	
11	0,004	0,0004		
12	0,0017	0,0001		
13	0,0007			

2. Funcții Debye pentru substanțe cristaline.

$$C_v = 3D \frac{\Theta_m}{T} = 3D(x_m) = 3R \frac{12}{x^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$\text{unde } x = \frac{\Theta}{T} = \frac{h\nu}{kT} \quad \text{și} \quad x_m = \frac{\Theta_m}{T} = \frac{h\nu_m}{kT}$$

$$\begin{aligned} \frac{U - U_0}{T} &= \frac{1}{T} \int_0^T C_v dT = \frac{3}{T} \int_0^T D\left(\frac{\Theta}{T}\right) dT = \frac{3U_D}{T} \\ -\frac{A - U_0}{T} &= \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_v dT = 3 \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T D\left(\frac{\Theta_m}{T}\right) dT = \frac{3\Phi_D}{T} \end{aligned}$$

$x_m = \frac{\Theta_m}{T}$	C_v	$3 \frac{U_D}{T}$	$\frac{3\Phi_D}{T}$	$s = 3 \frac{U - A}{T}$
0	5.96	5.961	—	—
0.1	5.96	5.739	15.93	21.67
0.2	5.95	5.526	12.02	17.55
0.3	5.94	5.317	9.82	15.14
0.4	5.92	5.115	8.32	13.44
0.5	5.89	4.917	7.20	12.12
0.6	5.86	4.726	6.320	11.05
0.7	5.82	4.540	5.605	10.15
0.8	5.78	4.362	5.011	9.373
0.9	5.74	4.190	4.508	8.698
1.0	5.68	4.021	4.081	8.102
1.1	5.62	3.858	3.699	7.557
1.2	5.55	3.699	3.368	7.067
1.3	5.49	3.540	3.079	6.628
1.4	5.42	3.402	2.822	6.224
1.5	5.35	3.262	2.593	5.855
1.6	5.27	3.126	2.386	5.512
1.7	5.19	2.995	2.201	5.196
1.8	5.10	2.867	2.033	4.900
1.9	5.01	2.742	1.880	4.622
2.0	4.92	2.626	1.743	4.369
2.1	4.83	2.516	1.617	4.133
2.2	4.74	2.409	1.503	3.912
2.3	4.65	2.307	1.399	3.706
2.4	4.55	2.207	1.302	3.509
2.5	4.44	2.110	1.214	3.324
2.6	4.34	2.019	1.133	3.152
2.7	4.24	1.931	1.058	2.989
2.8	4.14	1.846	0.990	2.836
2.9	4.04	1.766	0.926	2.692
3.0	3.945	1.689	0.8673	2.556
3.1	3.84	1.615	0.8130	2.428
3.2	3.74	1.544	0.7627	2.307

$x_m = \frac{\theta_m}{T}$	C_v	$3 \frac{U_D}{T}$	$\frac{3\Phi_D}{T}$	$S = 3 \frac{U - A}{T}$
9.4	0.561	0.144	0.0483	0.1923
9.6	0.524	0.134	0.0449	0.1789
9.8	0.487	0.124	0.0417	0.1657
10	0.451	0.1150	0.0386	0.1536
11	0.343	0.0867	0.0289	0.1156
12	0.267	0.0672	0.0224	0.0896
13	0.210	0.0527	0.0175	0.0702
14	0.168	0.0420	0.0140	0.0560
15	0.137	0.0343	—	—
16	0.113	—	—	—
17	0.094	—	—	—
18	0.079	—	—	—
19	0.067	—	—	—
20	0.058	—	—	—
21	0.0499	—	—	—
22	0.0433	—	—	—
23	0.0380	—	—	—
24	0.0335	—	—	—
25	0.0296	—	—	—
26	0.0262	—	—	—
27	0.0234	—	—	—
28	0.0211	—	—	—
29	0.0189	—	—	—
30	0.0172	—	—	—

$x_m = \frac{\Theta_m}{T}$	C_r	$3 \frac{U_D}{T}$	$\frac{3\Phi_D}{T}$	$S = 3 \frac{U - A}{T}$
3.3	3.65	1.477	0.7164	2.193
3.4	3.55	1.413	0.6738	2.087
3.5	3.45	1.353	0.6330	1.986
3.6	3.36	1.295	0.5960	1.891
3.7	3.27	1.239	0.5618	1.801
3.8	3.18	1.185	0.5293	1.714
3.9	3.09	1.133	0.4997	1.633
4.0	3.00	1.083	0.4713	1.554
4.1	2.91	1.037	0.4453	1.482
4.2	2.83	0.994	0.4214	1.415
4.3	2.75	0.953	0.3989	1.352
4.4	2.67	0.913	0.3778	1.291
4.5	2.59	0.874	0.3580	1.232
4.6	2.51	0.837	0.3392	1.176
4.7	2.43	0.801	0.3215	1.123
4.8	2.35	0.766	0.3047	1.071
4.9	2.27	0.732	0.2888	1.021
5.0	2.20	0.702	0.2742	0.9762
5.2	2.06	0.644	0.2478	0.8918
5.4	1.94	0.595	0.2253	0.8203
5.6	1.82	0.548	0.2049	0.7529
5.8	1.70	0.504	0.1862	0.6902
6.0	1.58	0.462	0.1689	0.6309
6.2	1.48	0.426	0.1539	0.5799
6.4	1.38	0.393	0.1409	0.5339
6.6	1.30	0.366	0.1299	0.4959
6.8	1.22	0.339	0.1197	0.4587
7.0	1.138	0.313	0.1098	0.4228
7.2	1.068	0.291	0.1015	0.3925
7.4	1.001	0.270	0.0938	0.3638
7.6	0.938	0.252	0.0869	0.3389
7.8	0.880	0.234	0.0805	0.3145
8.0	0.831	0.220	0.0752	0.2952
8.2	0.791	0.208	0.0710	0.2790
8.4	0.751	0.196	0.0670	0.2630
8.6	0.713	0.186	0.0630	0.2490
8.8	0.675	0.175	0.0591	0.2341
9.0	0.637	0.164	0.0555	0.2195
9.2	0.599	0.154	0.0519	0.2059

ANEXA E

Incremente ale funcției entalpiei libere $T^{-1} [G_T^0 - H_O^0]$

Substanța	$T^{-1} [G_T^0 - H_O^0] \quad (J \cdot mol^{-1} K^{-1})$					
	298,15	400	600	800	1000	1500
H ₂ (g)	102,165	-110,550	-122,177	-130,486	-136,959	-148,904
O ₂ (g)	176,024	-184,500	-196,572	-205,273	-212,192	-225,213
N ₂ (g)	-162,53	-171,08	-182,90	-191,37	-198,04	-210,50
C (g)	-136,07	-142,47	-151,18	-157,31	-162,03	-170,58
CO (g)	-168,44	-177,00	-188,85	-197,37	-204,09	-216,69
CO ₂ (g)	-182,26	-191,77	-206,04	-217,15	-226,41	-244,69
H ₂ O(g)	-155,503	-165,285	-178,925	-188,816	-196,707	-211,777
Metan (g)	-152,67	-162,67	-177,44	-189,20	-199,45	-221,29
Etan (g)	-189,28	-201,67	-221,84	-239,37	-255,31	-290,20
Propan (g)	-220,75	-236,48	-263,47	-287,73	-309,99	-359,15
Etenă (g)	-167,260	-177,615	-193,774	-206,690	-217,589	-239,455
Benzen (g)	-221,45	-237,24	-266,79	-294,87	-321,24	-379,82
Toluen (g)	-260,16	-317,33	-317,33	-352,29	-385,02	-457,65

pagina	rândul	în loc de	se scrie
13	7	, de fapt,	, de fapt arbitrară,
13	8	internaționale.	internaționale (15).
19	20	termic	termic,
20	25	p	T
22	9	izobar	izocor
22	19	$W = -p V$	$W = -P \Delta V$
23	1	$W_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$	$W_{\text{rev}} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$
26	1	depinde	depinde
27	20	$W = -P V$	$W = -P \Delta V$
28	19	$= \int_{V_c}^{2V_c} V_c$	$W = \int_{V_c}^{2V_c} V_c$
32	20	$207,19 \times 0,05679(t^2 - 25^2) = ..$	$\frac{1}{2} \times 207,19 \times 0,05679(t^2 - 25^2)$ $= -154,27 + 6,154t + 0,0007t^2$
36	12	P, Δ	T, Δ
40	13	$W_p = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1)$	$W_p = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P(V_2 - V_1)$
41	3	container	containă
50	2	$= 1 - \frac{2a}{VRT} (1 - \frac{b}{V})^2$	$= \frac{R}{1 - \frac{2a}{VRT} (1 - \frac{b}{V})^2}$
52	21	o energie potențială $\frac{1}{2} kT$	o energie potențială $\frac{1}{2} kT$ și o energie ci- netică $\frac{1}{2} kT$
56	8	$dH = C_p dT + (\frac{\partial V}{\partial P})_T dP$	$dH = C_p dT + (\frac{\partial H}{\partial P})_T dP$
57	21	$(\frac{\partial S}{\partial P})_T = T \left[(\frac{\partial H}{\partial P})_T - V \right]$	$(\frac{\partial S}{\partial P})_T = \frac{1}{T} \left[(\frac{\partial H}{\partial P})_T - V \right]$
59	4	$(\frac{\partial P}{\partial T})_V / (\frac{\partial P}{\partial V})_T = \frac{V}{T}$	$(\frac{\partial P}{\partial T})_V / (\frac{\partial P}{\partial V})_T = - \frac{V}{T}$
65	14	$Y = n_1 (\frac{\partial Y}{\partial n_1})_{T,P} dn_1 + \dots$	$Y = n_1 (\frac{\partial Y}{\partial n_1})_{T,P} + n_2 (\frac{\partial Y}{\partial n_2})_{T,P}$
66	4	$dY = \sum_{i=1}^n n_i d\bar{Y}_i + \sum_{i=1}^n Y_i dn_i$	$dY = \sum_{i=1}^n n_i d\bar{Y}_i + \sum_{i=1}^n \bar{Y}_i dn_i$

66	24	$V = aV_1 + bn_2 + cn_2^{3/2} = dn_2^2$	$V = \varepsilon V_1 + bn_2 + cn_2^{3/2} + dn_2^2$
66	26	$\overline{V^2} = b + \frac{3}{2} cn_2 + 2n_2$	$\overline{V^2} = b + \frac{3}{2} cn_2^{1/2} + 2dn_2$
67	2	$\overline{V_1} = \frac{aV_1 + bn_2 + cn_2^{3/2} + dn_2^2}{n_1}$	$\overline{V_1} = \frac{aV_1 + bn_2 + cn_2^{3/2} + dn_2^2 - bn_2 - \frac{3}{2} cn_2 - 2dn_2^2}{n_1}$
67	7	V_1	V_1^0
68	12	$\overline{V_2} = \phi_{V-m} \left(\frac{\phi_V}{m} \right)_{T,P}$	$\overline{V_2} = \phi_V + m \left(\frac{\phi_V}{m} \right)_{T,P}$
73	22	$n_2/n_1 = 96/46 \quad 4/18$	$n_2/n_1 = 96/46 / 4/18$
73	25	$14,61n_1 + 58,01n_2 = 1000$	$14,61n_1 + 58,01n_2 = 1000$
73	31	$n_1^i = 35,6$	$n_1^i = 33,6$
73	32	$V' = 1,533 \text{ dm}^3$	$V' = 1,538 \text{ dm}^3$
73	34	$= \frac{(33,6 - 16,8) \times 18}{0,9991} \cdot 10000$	$= \frac{(33,6 - 1,785) \cdot 18}{0,9991} \cdot 10000$
77	7	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
78	22	$\Delta^i H_{\text{diz}} =$	$\Delta^i H_{\text{diz}}^0 =$
79	22	de diluare la 5,4 mol H_2O	de diluare de la 5,45 mol H_2O H_2O la 6 mol H_2O
80	17	$-\frac{n_1}{n_2} (\overline{H}_1 - \overline{H}_1^0) + (\overline{H}_2 - \overline{H}_2^0)$	$-\left[\frac{n_1}{n_2} (\overline{H}_1 - \overline{H}_1^0) + (\overline{H}_2 - \overline{H}_2^0) \right]$
81	3	$+ (\overline{H}_2 - \overline{H}_2^0)$	$-(\overline{H}_2 - \overline{H}_2^0)$
82	18	$L_2 = (\overline{H}_2 - \overline{H}_2^0) - (\overline{H}_2 - \overline{H}_2^0)$	$L_2 = (\overline{H}_2 - \overline{H}_2^0) - (\overline{H}_2^0 - \overline{H}_2^0)$
88	29	$+ \frac{1}{2} \text{O} \text{ (g)}$	$+ \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)}$
89	27	$6\text{CO(g)} + 3\text{H}_2\text{O(l)} = 3\text{CH(g)} + 7\frac{1}{2} \text{O(g)}$	$6\text{CO}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{O(l)} = 3\text{C}_2\text{H}_2\text{(g)} + 7\frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)}$
90	10	$n\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)} = (\text{C}_2\text{H}_4) \dots (\text{s})$	$n\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)} = (\text{C}_2\text{H}_4)_n (\text{s})$

91	1	$-\Delta H_{11}$	$-\Delta H_1$
91	23	anexa D	anexa C
92	14	cunoscând următoarele	din călduri atomice
92	18	$H(g)=2H(g)$	$H_2(g)=2H(g)$
93	2	energia	energia totală
93	21	$6(103,05)=-671,1$	$3(103,05)=670,1$
93	25	$\Delta H'_6 = 671,10$	$\Delta H'_6 = 670,1$
96	9	$d\Delta H$	ΔH
97	17	E	D
97	18	280/T și 76/T	280/292 și 76/292
98	8	$C_{P_{N_2}}$	$C_{P_{H_2}}$
98	21	H_{932}	ΔH_{932}
99	14	$C_p = C_{P_{CuO}} - \dots$	$\Delta C_p = C_{P_{CuO}} - \dots$
103	19	Procesul	procesul
112	8	$= R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$	$= R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$
112	14	W/W'	W'/W
112	21	$= \frac{\ln V_2/V_1}{\ln V_2/V_1}$	$= \frac{\ln V_2/V_1}{\ln V_2/V_1}$
112	24	$4T_0 V_2^{\gamma-1} = T_0 V_3^{\gamma-1}$	$4T_0 V_2^{\gamma-1} = T_0 V_3^{\gamma-1}$
112	27	$-\frac{1}{\gamma-1} \ln 4 =$	$\left[\frac{-1}{\gamma-1} \right] \ln 4$
115	29	$= R^{\gamma} T_d^{\gamma} P_1^{1-\gamma}$	$= R^{\gamma} T_d^{\gamma} P_2^{1-\gamma}$
115	29	$R^{\gamma} T_b^{\gamma} P_1^{1-\gamma}$	$R^{\gamma} T_b^{\gamma} P_1^{1-\gamma}$
116	5	$T_b^{\gamma} =$	$T_b =$
117	26	raportul	aparatură

118	5	$\sqrt{293 \cdot \frac{100}{30} \cdot \frac{1}{293}}$	$\sqrt{293 \frac{100}{30} \frac{100}{293}}$
118	6	$Q_2/T_2 = Q_1/1$	$Q_2/T_2 = Q_1/T_1$
124	24	caz	gaz
124	15	de	la
124	26	$= \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$	$= \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$
129	4	$ct \cdot \frac{R}{N} = k$	$ct = \frac{R}{N} = k$
130	3	la	de
131	25	$(\frac{\partial S}{\partial T})_P =$	$(\frac{\partial S}{\partial T})_{P,\lambda} =$
133	19	$\frac{1}{T} \int_1^2 \Delta H$	$\frac{1}{T} \int_1^2 d \Delta H$
133	27	$S^G = S + S^L$	$S^G = S + S^L$
142	8	adaptăm	adoptăm
152	14	sai	sau
152	18	Sterling	Stirling
153	5	$\sum_{i=1}^n d(N \ln \frac{g_i}{N_1})$	$\sum_{i=1}^n d(N_1 \ln \frac{g_i}{N_1})$
159	22	$\frac{-N_i \varepsilon_i}{kT}$	$+ \frac{N_i \varepsilon_i}{kT}$
175	12	în exponențială numărătorul este 1,76.10	$1,76 \cdot 10^{-20} j$
177	4	în paranteza a doua $k \ln z^N$	$k \ln z_i^N$
177	4	$RT \frac{\ln z_i}{T}$	$RT \frac{\partial \ln z_i}{\partial T}$
178	4	$6,626 \cdot 10^{-3} j \cdot s$	$6,626 \cdot 10^{-34} j \cdot s$
179	12	$\frac{dn_i}{V_i}$	$-\frac{dn_i}{V_i}$

190	15	$- PV_1$	$+PV_1$
190	15	$- PV_2$	$+PV_2$
193	23	G_{fenol}°	G_{final}°
195	25	$d\left(\frac{G}{T}\right) = d\left(\frac{H}{T}\right) - S$	$d\left(\frac{G}{T}\right) = d\left(\frac{H}{T}\right) - dS$
196	3	$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right] = -\frac{H}{T^2}$	$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2}$
196	19	$\int_{298}^T C_p dT$	$\int_{298}^T \Delta C_p dT$
197	9	calcula	calcula cu
197	12	ΔH°	ΔH_o°
198	16	$255,235 \cdot 10^{-10} \text{KJ/K}$	$255,235 \cdot 10^{-10} \text{KJ/K}^3$
199	29	(261)	(261')
203	9	$- TS_i$	$- \overline{TS}_i$
206	2	$= \mu_{2...i}(T,P) +$	$= \mu_{2...i}^{\circ}(T,P) +$
207	1	$\frac{\partial T}{\partial T} ()$	$\frac{\partial}{\partial T} ()$
207	24	$RRT \ln y_{O_2}$	$+ RT \ln y_{O_2}$
209	4	$RT \left[\sum_i y_i \ln P_i - \right]$	$RT \left[\sum_i y_i' \ln P_i' - \right]$
210	15	$K_P = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}} = 3,54$	$K_P = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}} = 3,54 \text{ atm}^{-1}$
210	16	1,8815	$1,8815 \text{ atm}^{-1/2}$
211	5	$O_2(g; 2 \text{ atm})$	$O_2(g; 0,2 \text{ atm})$
211	22	$= \frac{\Delta G^{\circ}}{4,575T}$	$= - \frac{\Delta G^{\circ}}{4,575T}$

212	8	S_o	S'_o
216	1	relația	reacția
218	19	3,16	311
219	24	=	$\alpha =$
222	23	(333) și (334)	(326) și (327)
223	24	$K_P = \frac{P_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$	$K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$
225	16	$= \frac{1-\beta}{1+a-\frac{\beta}{2}}$	$= \frac{1-\beta}{1+a-\frac{\beta}{2}} \cdot P$
233	15	(3..)	(356)
234	3	P_{CO}	P_{CO}^2
240	9	$-2.0,0638+0,082.300V^2$	$-[2.0,0638+0,082.300]V^2$
241	6	$P > P_M$	$P > P_M$
242	7	$-\frac{RT}{(V-b)^2}$	$= -\frac{RT}{(V-b)^2}$
247	3	$\int_C d \ln T$	$\int C_P d \ln T$
249	21	$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln \gamma_i + RT \ln P_i + RT \ln P_i$	$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln \gamma_i + RT \ln P_i + RT \ln P$
250	4 și 5	$(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T})_P$	$(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T})_P$
253	23	$\frac{R+b}{V-b}$	$\frac{RTb}{V-b}$
254	26	$\frac{f_{NH_3}^2}{f_{N_2} \cdot f_{H_2}^3}$	$\frac{f_{NH_3}^2}{f_{N_2} \cdot f_{H_2}^3} =$
266	3	P	P_2
266	3	x	x_2

266	7	$\frac{n_{N_2}}{n_{O_2}} = \dots$	$\frac{n_{N_2}}{n_{O_2}} = \frac{2}{1}$
272	8	oult	Raoult
281	5	(	)
281	26	V_1	$\overline{V}_1$
284	20	$\ln \frac{P_1}{P_1}$	$\ln \frac{P_1^0}{P_1}$
286	9	$-\int_{x_2=1}^{x_1} \frac{x_1}{x_2} \ln a_1$	$-\int_{x_2=1}^{x_1} \frac{x_1}{x_2} d \ln a_1$
298	8	$= \frac{x_1}{x_2 + \Lambda_{21} x_1}$	$= \frac{x_2}{x_2 + \Lambda_{21} x_1}$
302	24	Ghețaru	Ghețarul
302	24	oceanu	oceanul
307	13	sunt	este
308	6	μ_c	μ_c^α
322	18	$\frac{dP}{dt}$	$\frac{dP}{dT}$
322	19	de	ca
331	3	la numitor $y_2(y_1^1 y_2^{1P^0} \dots)$	$y_2(y_1^1 y_2^{EP^0} \dots)$
331	22	drept	dreaptă
335	2	$\frac{RT_f^2 \ln x_1}{\Delta^v H_1} -$	$\frac{RT_f^2 \ln x_1}{\Delta^v H_1} = -$
337	24	dar și	adică
340	5	$\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^2} dx_2$	$\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^2} dx_2$

344	21	$x_1^\beta \frac{x_2^{2\beta}}{x_2^\beta} dx_2$	$x_1^\beta \frac{x_2^{2\beta}}{x_2^\beta} dx_2^\beta$
345	18 și 19	dx_2	dx_2^β
345	20	x_1 și x_2	x_1^β și x_2^β
345	20	aducă	adună
355	15	iar	iar în
359	25	$\overline{H_3}^\beta$	$\overline{H_3}^{\bullet\beta}$
363	18	(7..)	(717)
363	24	(7..)	(717)'
364	1	(7..)	(717)''
366	16 și 17	$\Delta_{H_1}^t = \frac{\Delta^t H_1}{M_1}$	$\Delta_{H_1}^t = \frac{\Delta^t H_1}{M_1}$
368	1	(715)	(717)
374	13	,nedeterminare	,nedeterminare care se

VERIFICAT
2017

VERIFICAT
2007



Tiparul s-a efectuat sub c-da nr. 215/1995
la Tipografia Editurii Universității București

ISBN - 973-575-062-7

Lei 8500